RADIKALIONEN: ERZEUGUNG, ESR/ENDOR-MESSUNGEN UND QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

BERNHARD ROTH

aus

Steinbach

Frankfurt am Main

1983

RADIKALIONEN: ERZEUGUNG, ESR/ENDOR-MESSUNGEN UND QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

BERNHARD ROTH

aus

Steinbach

Frankfurt am Main

1983

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. D. Rehm

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bock
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W.A. Herrmann
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1983

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523705_0001

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1979 bis April 1983 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt unter Anleitung von Prof. Dr. H. Bock angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Bock danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, die beständige Förderung und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. G. Brähler sage ich Dank für die Einführung in die ESR-Meßtechnik, Herrn Dr. P. Rosmus für zahlreiche Ratschläge bei der Durchführung von Rechnungen und weiteren Mitarbeitern des Instituts für die Zusammenarbeit an bestimmten Forschungsprojekten.

Für die im Rahmen gemeinsamer Arbeiten zur Verfügung gestellten Substanzen danke ich insbesondere Herrn Prof. Dr. G. Maier (Universität Gießen) sowie den Herren Prof. Dr. M.P. Cava (University of Pennsylvania), Prof. Dr. J. Daub (Universität Regensburg), Prof. Dr. R. Gleiter (Universität Heidelberg), Prof. Dr. H. Gotthardt (Gesamthochschule Wuppertal), Dr. W. Kaim (Universität Frankfurt), Prof. Dr. H. Prinzbach (Universität Freiburg), Prof. Dr. M. Rabinovitz (Hebrew University Jerusalem) und Dr. R.R. Schumaker (IBM San José).

Der Herrmann-Schlosser-Stiftung bin ich für ihre finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

INHALT

1. EINLEITUNG UND INHALTSÜBERSICHT..... 1

2. INBETRIEBNAHME DES ENDOR-SPEKTROMETERS BRUKER 220 D UND ANWENDUNGSBEIPIELE..... 7

2.1 Das ENDOR-Spektrometer BRUKER 220 D..... 7

2.2 Zur Aufnahme von ENDOR-Spektren..... 10

2.2.1 ENDOR-Meßbedingungen..... 10

2.2.2 Relaxationsphänomene und ENDOR-Parameter... 14

2.2.3 ESR- und ENDOR-Signalintensitäten..... 21

2.3 Beispiele von ENDOR-Spektren..... 23

2.4 ENDOR-Spektroskopie an neuen Kernen: $^{10,11}B$ und ^{27}Al..... 30

Literatur..... 40

3. UNTERSUCHUNGEN AN STERISCH ÜBERFÜLLTEN RADIKALIONEN..... 42

3.1 Die Oxidation von Tetrakis(tert.butyl)-tetrahedran zu Tetrakis(tert.butyl)cyclo-butadien-Radikalkation..... 42

3.1.1 ESR/ENDOR-Spektren..... 44

3.1.2 MNDO closed und open shell-Berechnungen.... 50

Anhang: Herstellung der Radikalproben..... 62

3.2 Einelektronen-Redoxreaktionen sterisch umhüllter Cyclopentadienone..... 63

3.2.1 Ausgangspunkte..... 63

3.2.2 PE-Spektren..... 65

3.2.3 ESR- und ENDOR-Spektren..... 68

3.2.4 Interpretation der PES- und ESR/ENDOR-Meßergebnisse..... 76

Literatur..... 84

4. REDOX-REAKTIONEN UNGESÄTTIGTER π-SYSTEME... 88
4.1 Radikalionen von methylen-überbrückten Cyclophan-Systemen..... 88
4.2 Einelektronen-Reduktion von Tetrabenzocyclododecahexaen sowie eines valenzisomeren Cyclobutan-Derivats..... 98
4.3 2,7-Di(tert.butyl)pyren: PE-Spektrum und Einelektronen-Redoxreaktionen..... 102
4.4 Radikalkation von 8,8'-Bis(dimethylamino)-dibenzoheptafulven..... 109
Literatur..... 114

5. RADIKALIONEN UNGESÄTTIGTER SCHWEFEL-VERBINDUNGEN..... 116
5.1 Redox-Reaktionen von Thiophen-Derivaten.... 116
5.1.1 Photoelektronen-Spektren..... 118
5.1.2 Elektronenspinresonanz-Spektren..... 124
5.2 PE-Spektren und Radikalionen von Tetrathiafulvalen-Derivaten..... 138
5.2.1 PE-Spektren und ihre Zuordnung..... 138
5.2.2 ESR- und ENDOR-Messungen..... 147
5.3 PE-Spektrum und Radikalkation von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin..... 154
5.3.1 PE-Spektrum und Zuordnung..... 154
5.3.2 ESR-Spektrum des Tetrathiatetralin-Radikalkations..... 159
5.3.3 Diskussion der Strukturen von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin und seinem Radikalkation. 163
5.4 Zur Interpretation der Einsignal-ESR-Spektren von Trithiocarbonat-Radikalanionen..... 169

5.4.1 Ausgangspunkt und ESR-Daten..... 169
5.4.2 Eigene Untersuchungen an Trithiocarbonat-Radikalanionen..... 174
5.4.3 MNDO-, ab initio- und Xα-Berechnungen an cyclischen Trithiocarbonaten und ihren Radikalanionen..... 177
5.4.4 MNDO-Rechnungen an offenkettigen Trithiocarbonat-Radikalanionen..... 185
5.4.5 Reaktionsmöglichkeiten von Trithiocarbonat-Radikalanionen..... 187
5.4.6 Zusammenfassung..... 191
5.5 Radikalionen von Thioparabansäure-Derivaten..... 193
5.5.1 PE-Spektrum von N,N'-Dimethyl-thioparabansäure..... 193
5.5.2 ESR- und ENDOR-Messungen an Radikalanionen von Thioparabansäure-Derivaten..... 198
Literatur..... 204

6. RECHENPROGRAMME: ADAPTION UND WEITERENTWICKLUNG..... 210
6.1 Programme zur Simulation, Auswertung und Berechnung von ESR-Spektren..... 211
6.2 Programme für semiempirische quantenchemische Rechnungen: closed und open shell MNDO sowie MNDO-CI..... 217
6.2.1 Das MNDO-Programm..... 217
6.2.2 Adaption und Erweiterung des MNDO-Programms..... 221
6.3 HMO-Rechnungen mit Zustandsparametern..... 226
6.4 Adaption des scattered wave Xα-Programms... 229

6.5 Graphik-Programme..... 232

6.6 Beispiele für die Anwendung der adaptierten und erstellten Programme..... 237

Literatur..... 251

7. EXPERIMENTELLER TEIL..... 253

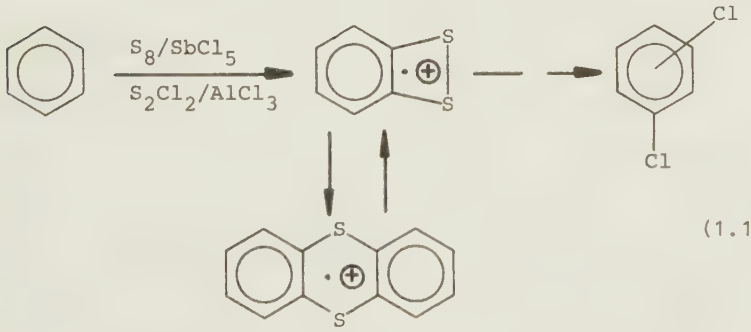
Literatur..... 259

8. ZUSAMMENFASSUNG..... 261

1. EINLEITUNG UND INHALTSÜBERSICHT

Die ESR-Spektroskopie hat sich seit Beginn dieser Arbeit im Jahre 1979 in beträchtlichem Umfang weiterentwickelt. Drei Richtungen seien hervorgehoben:

A. Einelektronentransfer-Reaktionen zu radikalischen Zwischenprodukten werden zunehmend in ESR-Untersuchungen chemischer Umsetzungen aufgefunden.[1,2] Als Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis kann angeführt werden, daß bei der schwefelkatalysierten Friedel/Crafts-Chlorierung von Benzol folgende Radikalkationen beteiligt sind:[3]



(1.1)

B. ENDOR-Spektrometer sind kommerziell verfügbar geworden, und ermöglichen, die Kopplungsparameter komplizierterer Radikale zu bestimmen. Von Vorteil ist dies vor allem bei Untersuchungen der inter- und intramolekularen Dynamik.[4]

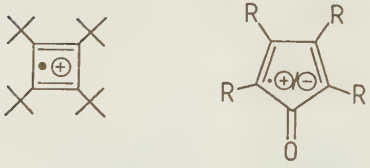
C. Quantenchemische Rechenverfahren zur Abschätzung molekularer Parameter wurden teils ergänzt, teils neuentwickelt: Ihr Spektrum reicht nunmehr von einfachen HMO-Anwendungen über semiempirische Methoden wie INDO und

MNDO[5] bis zu ab initio-Verfahren wie dem Xα-Programm, welches zur Vorausberechnung magnetischer Moleküleigenschaften an Bedeutung gewinnt.[6]

In der vorliegenden Arbeit wird über Beiträge zu den drei vorgenannten Richtungen berichtet:

A. Zahlreiche neue Radikalkationen und Radikalanionen konnten erzeugt werden. Nach Substanzklassen kapitelweise geordnet sind dies:

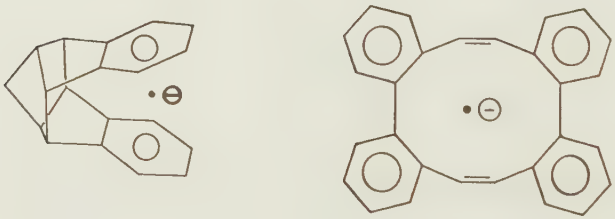
3.1 und 3.2:



(R = H, —┼—)

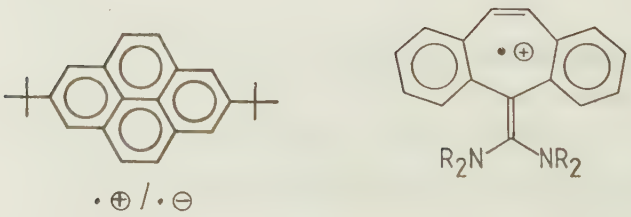
(1.2)

4.1 und 4.2:



(1.3)

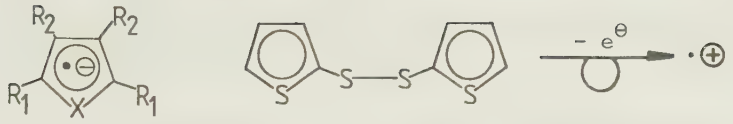
4.3 und 4.4:



•⊕/•⊖

(1.4)

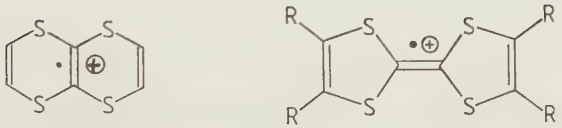
5.1:



(1.5)

(R_1,R_2 = H,CH_3,
SiR_3, CN ;
X = O,S)

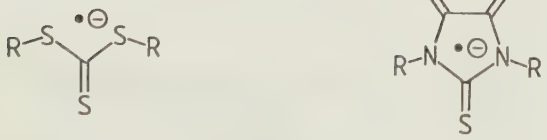
5.2 und 5.3:



(1.6)

(R z.B. SCH_3)

5.4 und 5.5:



(1.7)

(R = Alkyl sowie cyclische Verbindungen)

(R = Me,Ph,iPr)

B. Das ENDOR-Spektrometer BRUKER 220 D wurde in Betrieb genommen. Berichtet wird über ENDOR-Messungen an den "literaturbekannten" Kernen ^{1}H, ^{2}H, ^{14}N und ^{19}F sowie erstmalig an den neuen Kernen ^{11}B, ^{10}B und ^{27}Al.

C. Die Neuentwicklung, Adaption oder Ergänzung von Rechenprogrammen als Hilfsmittel zur Interpretation von ESR-Spektren war einer der Schwerpunkte dieser Arbeit. Sie ermöglichen sowohl quantenchemische Zustandsvergleiche als auch die graphische Veranschaulichung von Meß- und Rechenergebnissen. Bezeichnung und Zweck der erstellten, adaptierten oder ergänzten Rechenprogramme finden sich in der nachstehenden Übersicht zusammengefaßt.

Tab. 1.1 Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rechenprogramme

ESPLOT	Simulation von ESR-Spektren
PAROP	HMO-Rechnung mit automatischer Parametrisierung
3D-PLOT	graphische Darstellung von Hyperflächen
WICO	Hilfsprogramm zur Bestimmung von Geometrieparametern sowie zum Zeichnen von Molekülen
MNDO	vergrößerte Version des MNDO-Programms
MNDO-MCI	Erweiterung des MNDO-Programms unter anderem um einen CI-Teil
XALPHA	adaptierte Standard-Version des scattered wave-Xα-Programms

Bei allen durchgeführten ESR/ENDOR-Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen lag besonderes Gewicht auf den Strukturveränderungen, welche Einelektronen-Oxidationen oder -Reduktionen begleiten.

Literatur:

1. Vgl. z.B. H. Wendt, Angew. Chem. 94, 275 (1982)
2. L. Eberson, L. Jönsson und L.G. Wistrand, Tetrahedron 38, 1087 (1982) ; S. Fukuzumi und J.K. Kochi, Tetrahedron 38, 1035 (1982) sowie P.G. Gassman und R. Yamaguchi, Tetrahedron 38, 1113 (1982)
3. H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, Angew. Chem. 94, 540 (1982)
4. Vgl. z.B. M. Plato, R. Biehl, K. Möbius und K.P. Dinse, Z. Naturforsch. A31, 169 (1976)
5. J.A. Pople und D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York 1970 sowie M.J.S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977)
6. Vgl. z.B. J. Weber, A. Goursot, E. Perigault, J.H. Ammeter und J. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 104, 1491 (1982)

2. INBETRIEBNAHME DES ENDOR-SPEKTROMETERS BRUKER 220 D UND ANWENDUNGSBEISPIELE

2.1 Das ENDOR-Spektrometer BRUKER 220 D

Das Blockschalt-Diagramm (Abb. 2.1) zeigt die Hauptkomponenten des ESR/ENDOR-Spektrometers:

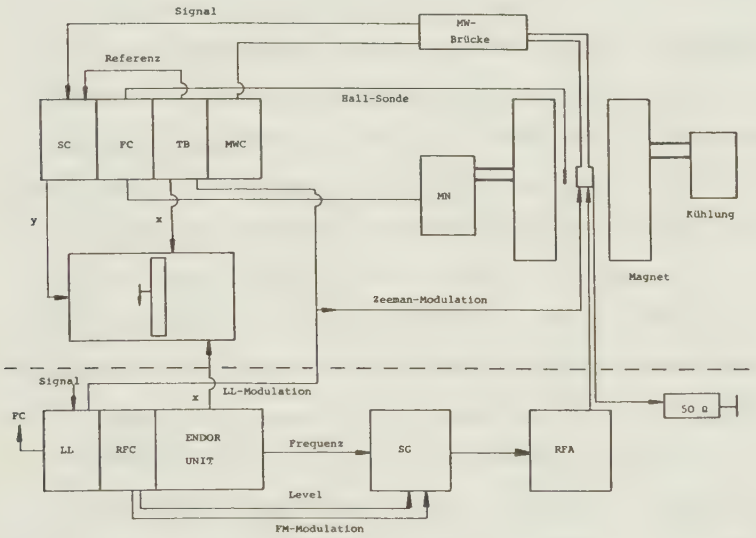


Abb. 2.1 Blockschalt-Diagramm des ENDOR-Spektrometers BRUKER 220 D. Es bedeuten:

SC	Signal-Kanal	LL	Line Lock
FC	Feld-Kontrolleinheit	RFC	Radiofrequenz-
TB	Zeitbasis	RFA	Kontrolle/Verstärkung
MWC	Mikrowellen-Kontrolle		
MN	Magnet-Netzteil	SG	Signal-Generator

Das Blockschaltbild zeigt oberhalb der gestrichelten Linie im wesentlichen die ESR-Bauteile. Im einzelnen sei angemerkt:

Das Netzteil betreibt einen gekühlten Magneten mit maximaler Feldstärke von etwa 1.3 Tesla. Eine Hall-Sonde meldet den Feldwert der Kontrolleinheit zurück, die das Netzteil steuert. Ein Klystron erzeugt Mikrowellen von 9-10 GHz, die über einen Wellenleiter in den ESR/ENDOR-Resonator eingestrahlt werden. Über eine Interferenz-Anordnung ("magisches T") erreicht das Absorptionssignal eine Mikrowellen-Diode in der Brücke. Das Magnetfeld wird durch die in der Cavity eingebauten Spulen mit wählbarer Frequenz und Amplitude moduliert; zugleich bewirkt die Feldkontrolleinheit einen linearen Vorschub. Das gleichgerichtete Diodensignal schwingt mit der gleichen Frequenz (zuzüglich Oberwellen), wobei die Amplitude der 1. Ableitung des Absorptionssignals für den momentanen Feldvorschub entspricht. Ein phasenempfindlicher Verstärker, dem zusätzlich ein Referenzsignal gleicher Frequenz und regelbarer Phase zugeleitet wird, liefert die Amplitude als konstante Spannung an den Vertikaleingang eines xy-Schreibers. Der x-Wert des Schreibers wird von der Zeitbasis in Übereinstimmung mit dem Feldwert linear verändert.

Zur Aufnahme von ENDOR-Spektren werden vor allem zwei Zusätze benötigt:

Das Magnetfeld muß so stabilisiert werden, daß seine Stärke bei vorgegebener Mikrowellenfrequenz einer Absorptionslinie entspricht: Eine "Line Lock"-Einheit erzeugt über die bereits beschriebene Modulation und einen separaten Signalkanal die gewünschte ESR-Linie und sendet bei Abweichungen

ein Korrektursignal an die Feldkontrolle. Die Radiofrequenz (RF) wird durch eine Kontrolleinheit festgelegt und zusätzlich mit einer zweiten Schwingung frequenzmoduliert, deren Frequenz von der des "Line Locks" verschieden ist. Mit der geschilderten Modulationstechnik wird die 1. Ableitung des ENDOR-Spektrums erzeugt: Das ESR-Absorptionssignal schwingt immer dann mit der vorgegebenen Frequenz, wenn die Radiofrequenz eine ENDOR-Linie überstreicht. Der Signalgenerator gekoppelt mit einem RF-Leistungsverstärker ermöglicht, maximal 300 W einzustrahlen. Der RF-Strom fließt durch eine Spule von 24 Windungen, die in der ENDOR-Cavity die Probe umschließt, und einen 50 Ω-Lastwiderstand an Masse. Eine genauere Beschreibung der Funktion von ESR- und ENDOR-Spektrometern findet sich z.B. in (1).
Abschließend seien die für eine ENDOR-Messung repräsentativen Geräteparameter tabellarisch zusammengestellt:

Magnetfeld	334 mT
Mikrowelle	9.6-9.8 GHz (bei max. 200 mW)
Radiofrequenz	0.5-30 MHz (bei max. 300 W an 50 Ω)
Modulationsfrequenzen	LL 29 kHz (2.1) RF 10 kHz Amplitude ∿ 50-100 kHz
Verstärkung (Gain)	10^5-10^6
Zeitkonstante (Dämpfung)	0.5-10 sec
Aufnahmedauer für 10 MHz Breite	2000-5000 sec

2.2 Zur Aufnahme von ENDOR-Spektren

2.2.1 ENDOR-Meßbedingungen

Die ENDOR-Spektroskopie wurde bereits 1956 von G. Feher in Festkörper-Experimenten begründet[2] und 1964-65 auf Messungen in Lösung ausgedehnt.[3,4] Ihre Grundlage ist ein Doppelresonanz-Phänomen, das die Absorptionsfähigkeit eines Systems in zwei Bereichen elektromagnetischer Strahlung voraussetzt: Die Intensität einer ESR-Absorption ändert sich bei Einstrahlung einer NMR-Frequenz und erlaubt daher, die zugehörige NMR-Absorptionslinie nachzuweisen, die direkt nur unter speziellen Bedingungen zugänglich ist.[5] ENDOR-Spektren weisen wesentlich weniger Linien auf als ESR-Spektren. Für K Gruppen zu je n_k Kernen mit dem Kernspin I_k gilt:

$$\begin{array}{lll} \text{ESR:} & \prod_{k=1}^{K} (2n_k I_k + 1) & \text{Linien} \\ \text{ENDOR:} & 2K & \text{Linien} \end{array} \qquad (2.2)$$

Dem Vorteil verbesserter Auflösung infolge geringerer Linienzahl und -dichte stehen Nachteile gegenüber: So erreichen ENDOR-Signale maximal etwa 10% der ESR-Signalintensität. Ein oft enges Temperaturintervall, das unter anderem von molekularen Parametern des zu vermessenden Radikals und der Viskosität des Lösungsmittels abhängt, ist einzuhalten. Häufig begrenzen daher die Radikalstabilität oder der Flüssigkeitsbereich gängiger Lösungsmittel die Aufnahmemöglichkeit von ENDOR-Spektren.
Zunächst sollen die allgemeinen Meßbedingungen für eine optimale Aufnahme von ENDOR-Spektren diskutiert werden, welche durch folgende Effekte eingeschränkt sind:

ENDOR-Signalintensitäten können stark temperaturabhängig sein und so den Bereich verwertbarer Linienintensitäten auf ein schmales Temperaturintervall eingrenzen, welches außerhalb des Flüssigkeitsbereichs der verwendbaren Lösungsmittel liegen kann. Dabei verhalten sich die einzelnen Kernsorten des zu vermessenden Radikals unterschiedlich. Bei der Wahl des geeignetsten Lösungsmittels ist neben seiner Dielektrizitätskonstante ε vor allem seine Viskosität η wichtig, da nur dann optimale Meßergebnisse erhalten werden, wenn die "Rotationskorrelationszeit"

$$\tau_R = V_{eff} \frac{\eta}{kT} \qquad (2.3)$$

V_{eff}: effektives Molekülvolumen

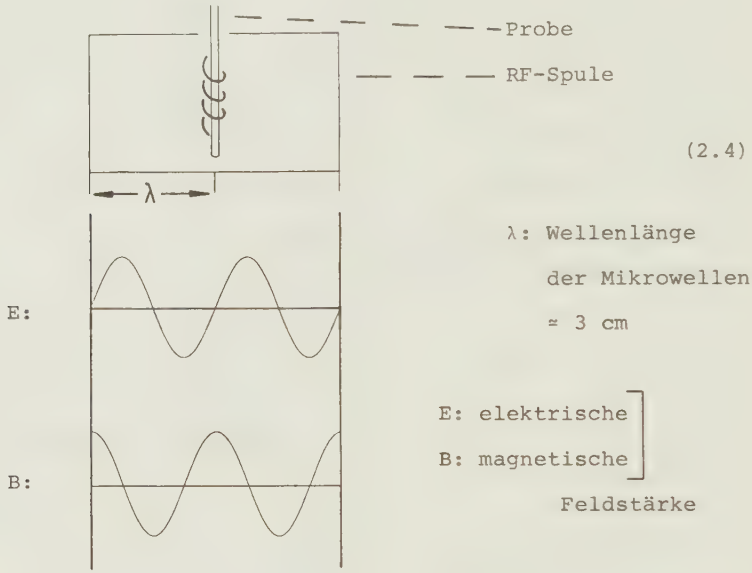
k: Boltzmann-Konstante

in einen gewissen Wertebereich fällt. Beziehung (2.3) legt mit dem Verhältnis η/T fest, daß für in der Regel erwünschte hohe Rotationskorrelationszeiten nach Möglichkeit bereits bei Raumtemperatur hochviskose Lösungsmittel mit niedrigem Erstarrungspunkt verwendet werden sollten. (vgl. Tab. 2.1)

Tab. 2.1 Viskosität η und Dielektrizitätskonstante ε gebräuchlicher ESR- und ENDOR-Lösungsmittel

Substanz	THF	DME	CH_2Cl_2	CH_3CN	DMF	Toluol
η_{298}(cp)	0.46	0.46	0.45_{288}	0.38	0.80	0.55
ε_{298}	7.58	7.20	8.93	37.5	36.7	2.38

Die ε-Werte (Tab. 2.1) lassen sich anhand der Verhältnisse innerhalb der ENDOR-Cavity, eines Hohlraumresonators, diskutieren:



(2.4)

Die elektrische Komponente der erzeugten stehenden Welle im Innern des Resonators zeigt an der metallischen Wand Knoten; die Maxima und Minima der magnetischen Komponente sind demgegenüber um λ/4 verschoben. Die Probe wird günstigerweise bei einem Maximum des oszillierenden B-Feldes angeordnet, welches den ESR-Übergang bewirkt. Gleichzeitig nimmt E an dieser Stelle ein Minimum an, wodurch die Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit den Dipolmomenten der Lösungsmittelmoleküle reduziert wird: Dies ist günstig, um eine Aufwärmung der Probe während der Messung zu verhindern und erleichtert infolge der minimierten Dämpfung des Resonators die Einstellung der Mikrowelle auf seine Eigenfrequenz.

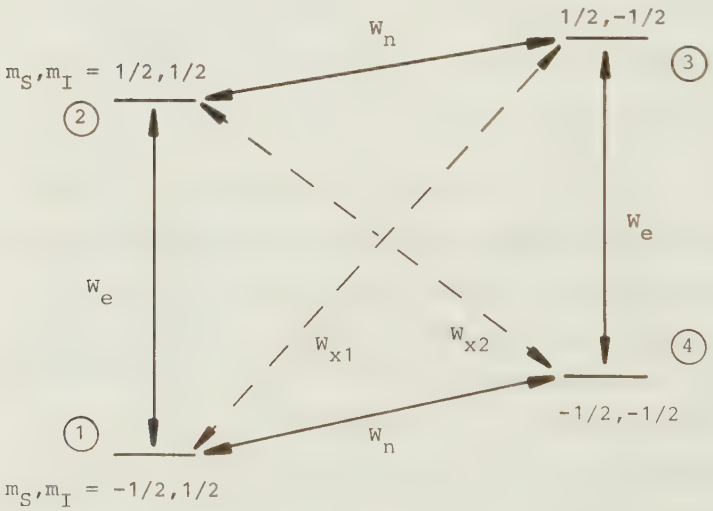
Die in dieser Arbeit meist verwendeten Lösungsmittel THF, DME und CH_2Cl_2 (vgl. Tab. 2.1) erfordern bereits einen Probendurchmesser von 3 bzw. 2 mm. Die polareren Lösungsmittel Acetonitril und DMF, die besonders bei elektrolytischer Radikalerzeugung Verwendung finden, sind demzufolge nicht einsetzbar. Abhilfe können nur besondere Konstruktionen, z.B. Flachzellen schaffen.

Weitere Forderungen zur erfolgreichen Aufnahme von ENDOR-Spektren betreffen Konzentration und Stabilität der zu vermessenden Radikale. Die ENDOR-Signalintensitäten von höchstens 10% der ESR-Signale erfordern Konzentrationen größer als 10^{-5} Mol/l, doch können oberhalb von 10^{-3} Mol/l intermolekulare Austauschprozesse einsetzen, die das Signal wieder verkleinern. Geeignete Konzentrationen lassen sich durch Umkondensieren innerhalb des geschlossenen Probenröhrchens einstellen. Die Dauer dieser Operationen sowie die nach (2.3) unter Umständen vogegebenen höheren Meßtemperaturen und die Meßzeit von mehreren Stunden setzen meist beträchtliche Stabilität der untersuchten Radikale voraus. So können ENDOR-Spektren solcher Spezies, die selbst etwa bei 200 K nur kurzzeitig stabil sind, praktisch nicht mehr aufgenommen werden.

Für die wichtige Rotationskorrelationszeit τ_R (2.3) sei als typischer Wert z.B. für THF bei Raumtemperatur (η = 0.45 cp) und ein mittelgroßes Radikal (Teilchenradius 5 Å) angegeben: $\tau_R = 10^{-10}$ sec.

2.2.2 Relaxationsphänomene und ENDOR-Parameter

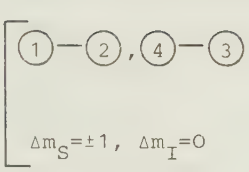
Eine Berechnung des Wertes von τ_R (2.3), bei dessen experimenteller Realisierung ein optimales ENDOR-Spektrum erhalten wird, ist allein auf der Grundlage molekularer Parameter z.B. nach der von J.H. Freed[6-14] und anderen[15-18] entwickelten Theorie des ESR- und ENDOR-Experiments möglich, aber prinzipiell sehr aufwendig. Eine Abschätzung gelingt dagegen bereits mit einem einfachen Modell[24], dem Vierniveauschema (2.5) für ein System aus nur einem koppelnden Kern und dem freien Elektron (S = I = 1/2):

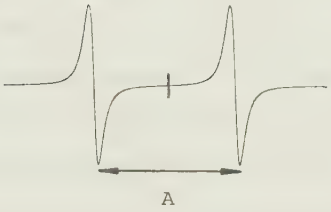


Zwischen den 4 Zuständen im Energieniveau-Schema (2.5) sind 4 strahlungsinduzierte Übergänge (⟷) möglich, die einen Populationstransfer in den jeweils höher liegenden Zustand bewirken. Von diesen erscheinen ① → ② und ④ → ③ im ESR-Spektrum (2.6), ② → ③ und ① → ④ im ENDOR-Spektrum (2.7).

$$B_o = \frac{h\nu_m}{g_e \beta_e}$$

ESR

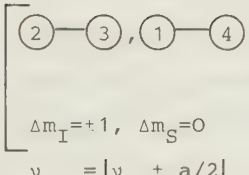




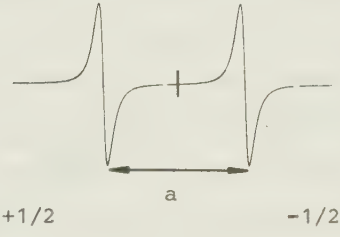
(2.6)

$$\nu_o = \left| \frac{g_n \beta_n B_o}{h} \right|$$

ENDOR



$$\nu_{res} = |\nu_o \pm a/2|$$



(2.7)

Hierbei bezeichnen die Symbole in den Auswahlregeln und Resonanzbedingungen (2.5) für ESR-Spektren (2.6) und ENDOR-Spektren (2.7) folgende Kenngrößen:

Symbol	Kenngröße
$g_e, g_n, \beta_e, \beta_n$	Elektron-, Kern-g-Faktor und Bohrsche Magnetonen (2.8)
m_S, m_I	Spinquantenzahl für Elektron/Kern
ν_m, ν_o, ν_{res}	Zentralfrequenz für Mikro- und Radiowellen sowie Resonanzfrequenz
B_o, h	Zentralfeld, Wirkungsquantum
A, a	Kopplung in Feld/Frequenz-Einheiten
W_e, W_n, W_{x1}, W_{x2}	Relaxationsraten (vgl. Text)

Allgemein ist die Netto-Absorption der Populationsdifferenz zwischen den beteiligten Zuständen proportional. Einem strahlungsinduzierten Populationsausgleich, der zum Verschwinden des Absorptionssignals führen würde, wirken die durch die W-Parameter beschriebenen Relaxationsprozesse (2.5) entgegen. Der ENDOR-Doppelresonanz-Effekt kommt dadurch zustande, daß eine durch Einstrahlung gesättigte Absorption zusätzliche Relaxationsmöglichkeiten erhält, wenn ein zweiter Übergang des Systems angeregt wird, was zu erneuter Zunahme der Signalintensität führt. Für den Grenzfall sehr hoher Einstrahlintensitäten auf beiden Übergängen hängt die prozentuale Verstärkung nur noch von den Relaxationsraten W ab. Vernachlässigung von W_{x1} und W_{x2} gibt die einfache Beziehung für die Intensität V des ENDOR-Signals relativ zum ESR-Signal

$$V = 1/2 \frac{W_n/W_e}{\left(1 + W_n/W_e\right)^2} \qquad (2.8)$$

Für $W_e = W_n$ resultiert als maximaler Wert V = 1/8. Die Relaxationsraten W ermöglichen als Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für strahlungslose Übergänge zwischen Spinzuständen (vgl. 2.5) Vorhersagen über die günstigsten Bedingungen für optimale Verstärkung. Sie setzen sich additiv aus den Beiträgen bestimmter Relaxationsmechanismen zusammen (2.9):

(a) dem Zusammenwirken von anisotroper Wechselwirkung und Teilchenrotation,

(b) intramolekularen Fluktuationen, (2.9)

(c) dem Spin/Spin-Austausch sowie dem chemischen Austausch.

Die Beiträge (a) und (b) lassen sich ausgehend vom Vierniveauschema (2.5) wie folgt formulieren:

$$W_e = \frac{1}{18b\tau_R}\,\mathrm{tr}\,g^2 + \frac{\tau_R}{1+\omega_o^2\tau_R^2}\left[\frac{1}{40}\,\mathrm{tr}\,A^2 + \frac{m_I}{5}\frac{\beta_e}{\hbar}\,\mathrm{tr}(gA) + \frac{1}{10}\frac{\beta_e^2}{\hbar^2}B_o^2\,\mathrm{tr}\,g^2\right]$$

(Spin-Rotation) (Anisotropie durch A- und g-Tensor, $m_I=\pm 1/2$, (2.7))

$$W_n = \frac{\tau_R}{40}\,\mathrm{tr}\,A^2 \qquad (2.10)$$

$$W_{x1} = \frac{\tau_E}{1+\omega_o^2\tau_E^2}\,\frac{\Delta a^2}{2} + \frac{\tau_R}{1+\omega_o^2\tau_R^2}\,\frac{1}{60}\,\mathrm{tr}\,A^2$$

$$W_{x2} = \frac{\tau_R}{1+\omega_o^2\tau_R^2}\,\frac{1}{10}\,\mathrm{tr}\,A^2$$

Zu den in (2.9) spezifizierten Effekten sei zusätzlich angemerkt:

(a) Zusammenwirken von anisotroper Wechselwirkung und Teilchenrotation: Die Beiträge (W_e: Summand 2 - 4; W_n;W_{x1}: Summand 2; W_{x2}) beruhen - von der Spin-Rotation abgesehen - auf Wechselwirkungen, die von der Orientierung des Radikals zum Magnetfeld abhängen. Bei Einkristall-ESR-Messungen äußern sie sich in einer Richtungsabhängigkeit der Linienlagen bei Drehung des Kristalls. In Lösung ist der Einfluß auf die Linienlagen meist herausgemittelt, alternierende Linienbreiten gehen unter Umständen auf derartige Effekte zurück. In den entsprechenden Termen treten folgende Parameter auf:

$$\begin{aligned} \omega_o &\quad \Big[2\pi \times \text{Mikrowellenfrequenz}, \simeq 6\times10^{10}\ \text{Hz} \\ \text{tr } A^2 &\quad \Big[\text{Summen der Hauptdiagonalelemente der quadrier-} \\ \text{tr } g^2 &\quad \Big| \text{ten Hyperfein- und g-Tensoren} \\ \text{tr}(gA) &\quad \Big[\text{analog berechnet aus dem Produkt gA} \end{aligned} \qquad (2.11)$$

Der Spin-Rotations-Beitrag (W_e: Summand 1) geht auf die Kopplung des Elektronenspins mit dem Drehimpuls der Teilchenrotation zurück. Die in (2.10) angegebene Beziehung gilt für einen sphärischen Rotator, andernfalls ist noch die Anisotropie der Rotation zu berücksichtigen. Der Parameter b wurde eingeführt[19], um in einem Modell die Möglichkeit einer nichtkontinuierlichen Bewegung in endlichen Sprüngen zu beschreiben: Für den kontinuierlichen Grenzfall gilt b = 1, sonst $1 > b > \simeq 0.1$. Dieser Beitrag dominiert bei höheren Temperaturen über die restlichen Terme in W_e.

(b) Intramolekulare Fluktuationen: Derartige Prozesse tragen nur zu W_{x1} bei (Summand 1). Die in (2.10) aufgeführte Beziehung[15] gilt für den Fall, daß ein Kern mit einer Verweilzeit τ_E zwischen zwei Positionen im Radikal wechselt und dabei seine Kopplungskonstante um Δa ändert. Vorausgesetzt ist schneller Austausch ($\tau < \Delta a^{-1}$). Der Beitrag kann nicht vernachlässigt werden, wenn der zu tr A^2 proportionale 2. Summand und damit auch W_{x1} und W_n besonders klein sind[18]. Dabei verändert sich der Verstärkungsfaktor V (2.8) zu[20]

$$V = \frac{W_{x1}}{W_e} \qquad (2.12)$$

Daraus kann ein abweichendes Temperaturverhalten resultieren.

(c) Spin/Spin-Austausch und chemischer Austausch: In Modellen für intermolekulare Austauschprozesse[20,11] wird eine Dimerisierung von Radikalen zu kurzlebigen Komplexen angenommen. Als Modellparameter dienen die Lebensdauer der Monomeren τ_2 und der Dimeren τ_1 sowie die Austauschenergie J. Zusammengefaßt zu einer Austauschfrequenz ω_H

$$\omega_H = \frac{1}{\tau_2} \frac{\tau_1^2 J^2}{1 + \tau_1^2 J^2} \tag{2.13}$$

können sie zur Verringerung des Verstärkungsfaktors V (vgl. (2.8) und (2.12)) beitragen:

$$V = \frac{W_e W_n}{\left(2W_e + W_n + \omega_H/2\right)\left(W_e + 2W_n + \omega_H/2\right) - W_e W_n} \tag{2.14}$$

Unter den vorgestellten Parametern leisten tr g^2 und tr A^2 den Hauptbeitrag zu den Relaxationsraten W_e und W_n (2.10). Sie bestimmen wesentlich den optimalen Wert von τ_R, wofür mittels eines ENDOR-Simulationsprogramms[18] folgende Näherung gefunden wurde:

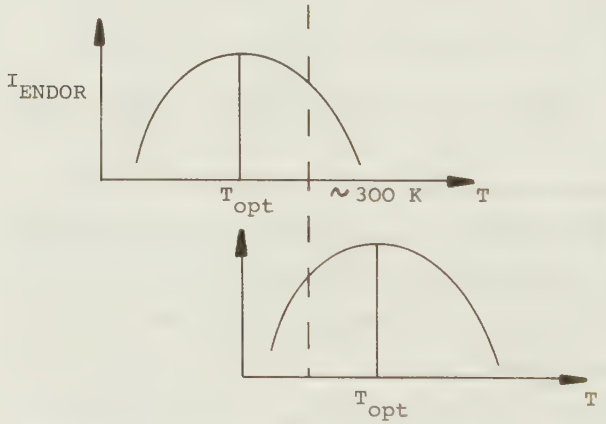
$$\tau_R^{opt} = 200 \left[\frac{\frac{1}{18b}\ \mathrm{tr}\ g^2}{\mathrm{tr}\ A^2}\right]^{0.44} \qquad \begin{matrix}\tau_R^{opt}: \mathrm{ns} \\ \mathrm{tr}\ A^2: \mathrm{MHz}^2\end{matrix} \tag{2.15}$$

Folgende Abschätzungen werden verwendet:

$$\begin{aligned} \mathrm{tr}\ g^2 &\simeq 4.5\ \Delta g^2 \\ \mathrm{tr}\ A^2 &\simeq 6\ B_o^2\ \rho_\pi^2 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Die Näherung für tr g^2 berücksichtigt nur die Abweichung des g-Faktors von $g_e = 2.0023$ und kann daher bestenfalls als Faustregel gelten. Eine weitere Einschränkung resul-

tiert aus der Unsicherheit des Parameters b (vgl. (2.10) und (2.15)). Demgegenüber ist die Kenngröße tr A^2, das Produkt aus $6B_o^2$ und dem Quadrat der π-Spindichte am betreffenden Atom oder z.B. für Wasserstoff am Nachbar-C-Atom, für Abschätzungen von erheblichem Nutzen, da die Anisotropie-Parameter B_o für die meisten Atome tabelliert sind.[26] Die π-Spindichten sind vielfach aus semiempirischen Rechenverfahren in brauchbarer Näherung zugänglich.
Abschließend soll noch der Temperaturverlauf der ENDOR-Signalintensität diskutiert werden, der sich wie folgt graphisch darstellen läßt:[18]



(2.17)

Vorteilhaft werden optimale Aufnahmetemperaturen T_{opt} relativ zu Raumtemperatur klassifiziert: Für Protonen resultiert eine Glockenkurve (2.17:A): T_{opt} liegt unterhalb 300 K und kann gegebenenfalls unterschritten werden. Mit dem bezüglich der Radikalstabilität ungünstigeren Fall (2.17:B) muß unter folgenden Bedingungen gerechnet werden:

- Der Parameter tr A^2 ist groß im Vergleich zu den für Protonen üblichen Werten. Bei Heterokernen wie ^{13}C und ^{14}N treten dabei häufig auch große isotrope Kopplungen

auf.

- Die Lösung ist bereits bei Raumtemperatur hochviskos oder es liegen makromolekulare Radikale vor, so daß zur Einhaltung einer optimalen Rotationskorrelationszeit τ_R (2.3) eine höhere Temperatur erforderlich ist.
- Die Bedingung $W_{x1}, W_{x2} \ll W_n$ ist nicht erfüllt, z.B. wenn intramolekulare Fluktuationsprozesse einen nennenswerten Beitrag leisten.

2.2.3 ESR- und ENDOR-Signalintensitäten

Die Aufnahmemöglichkeit und die Qualität von ENDOR-Spektren hängt wesentlich von der Mikrowellen- und der RF-Leistung ab. Im Rahmen des Vierniveau-Schemas (2.5) lassen sich ausgehend von Sättigungsparametern σ_e und σ_n (Mikrowellen und RF) folgende Beziehungen für die ESR- und die ENDOR-Intensitäten ableiten:

Signalintensitäten	Maximum
$I_{ESR} = c \frac{\sigma_e^{1/2}}{1 + \sigma_e}$	bei $\sigma_e = 1$
$I_{ENDOR} = c' \frac{\sigma_e^{3/2}}{1 + \sigma_e} \frac{\sigma_n}{1 + \sigma_n}$	bei $\sigma_e = 3$, $\sigma_n = \infty$

(2.18)

σ_e und σ_n nehmen linear mit der Mikrowellen- bzw. RF-Leistung zu und werden im allgemeinen durch stärkere Relaxation verkleinert, wofür jedoch keine einfache Abhängigkeit erkennbar ist[18]. Die ENDOR-Intensität erreicht mit wachsendem σ_n kein Maximum; eine Beschränkung resultiert aus der mit σ_n zunehmenden Linienbreite. Bei dem

durch Variation von σ_e einstellbaren ENDOR-Intensitätsmaximum ist die ESR-Signalintensität bereits auf 87% ihres Maximalwerts abgefallen:

σ_e	I_{ESR}	I_{ENDOR}
1	100%	77%
3	87%	100%

(2.19)

Dieser Sachverhalt kann zur experimentellen Festlegung der optimalen Mikrowellenleistung dienen: Der Punkt maximaler ESR-Intensität muß erreicht oder überschritten werden.

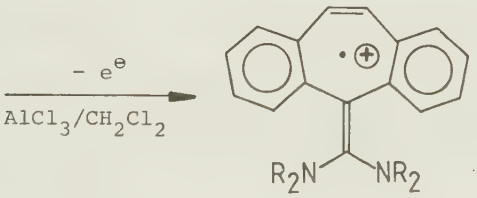
Bei den eigenen Messungen (vgl. z.B. 2.3 und 2.4) konnte das für einen optimalen ENDOR-Effekt erforderliche Kriterium - Wiederabnahme des ESR-Signals bei Leistungserhöhung - nur bei Proben erfüllt werden, die im Bereich von 8 - 12 dB sättigten (0 dB $\hat{=}$ 200 mW). Insbesondere bei schwefelhaltigen Radikalen ließ sich kein Intensitätsmaximum erzielen. Stabile Aufnahmebedingungen blieben bis etwa 4 dB Einstrahlung bestehen, darüber erfolgte unkontrollierbare Probenaufwärmung.

Im Gegensatz zur Mikrowellenleistung konnte die RF-Leistung über die Anzeige des Endverstärkers (vgl. 2.1) nur ungenau abgelesen werden. Im allgemeinen wurden 75 - 150 W (an 50 Ω Widerstand) eingestrahlt; bei Proben geringerer Radikal-Konzentration wurde teilweise die volle Leistung eingesetzt.

2.3 Beispiele von ENDOR-Spektren

Die ENDOR-Spektren dieses Abschnitts sollen belegen, welcher Nutzen im Rahmen dieser Arbeit aus der Anwendung der ENDOR-Spektroskopie gezogen wurde. Das Anfangsbeispiel illustriert, wie sehr die Interpretation von ESR-Spektren mit Hilfe der zugehörigen ENDOR-Daten erleichtert wird; zwei weitere demonstrieren die Messung kleiner, im ESR-Spektrum nicht mehr aufgelöster Kopplungen.

Bis-(dimethylamino)-dibenzoheptafulven wird durch $AlCl_3/CH_2Cl_2$ zu einem beständigen Radikalkation oxidiert (vgl. Kap. 4):



(2.20)

In einem strukturell unveränderten Radikal sind für 7 verschiedenartige koppelnde Kerne - die 12 Methylprotonen sollen bei dieser Zählung als äquivalent betrachtet werden - $13 \cdot 3^5 \cdot 5 = 15795$ Linien zu erwarten. Im aufgenommenen ESR-Spektrum (Abb. 2.2:A) ist diese beachtliche Anzahl wie ersichtlich infolge von Überlagerungen und zu geringen Intensitäten auf etwa 250-300 reduziert. Die Kopplungsparameter lassen sich insbesondere wegen des nur schlecht aufgelösten Randbereichs nicht unmittelbar ablesen. (Abb. 2.2:A) Im ENDOR-Spektrum (Abb. 2.2; C: 8-21 MHz, B: 1.7-5 MHz) sind dagegen nur $2 \cdot 7 = 14$ Linien zu erwarten, die trotz mäßiger Spektren-Qualität bis auf 2

Signale deutlich erkennbar sind. Die Lage der ENDOR-Signale (2.7) ergibt sich aus der freien Resonanzfrequenz ν_o des betreffenden Kerns und der Kopplungskonstanten a_n nach

$$\nu_{res} = \left| \nu_o \pm a_n/2 \right| \qquad (2.21)$$

Für die Mitte $\bar{\nu}$ zwischen den beiden Komponenten eines ENDOR-Linienpaares folgt aus Beziehung (2.21):

$$\bar{\nu} = 1/2(\nu^+_{res} + \nu^-_{res}) = \begin{bmatrix} \nu_o & \text{für} & \nu_o > a_n/2 \\ a_n/2 & & \nu_o < a_n/2 \end{bmatrix}$$

(ν_o, a_n in MHz) (2.22)

Für Protonen beträgt bei 330 mT die freie Resonanzfrequenz $\nu_o \approx 14.5$ MHz; rechnet man die in mT gemessenen ^{1}H-Kopplungskonstanten durch den Faktor 28 in die Einheit MHz um, so ist wie ersichtlich meist die Beziehung $\nu_o > a_n/2$ erfüllt. Im ENDOR-Spektrum (Abb. 2.2) können daher 5 der 6 Linienpaare Protonen zugeordnet werden, die Mitte $\bar{\nu}$ liegt bei 14.76 MHz, und aus dem Abstand zwischen jeweils linker und rechter Linie ergeben sich nach (2.21) die Kopplungskonstanten a_n. Im Tieffrequenzbereich ist bei 4.39 MHz eine weitere Linie erkennbar (Abb. 2.2:B), der keine Partnerlinie um etwa 25 MHz entspricht und die daher der ^{14}N-Kopplung zugeordnet wird: Die Zuordnung läßt sich dadurch sichern, daß in der steil abfallenden Grundlinie bei 2.27 MHz eine zusätzliche Linie erkennbar ist. Die Beziehungen (2.21) und (2.22) verlangen hier wegen $a_n/2 > \nu_o$, daß die beiden Linien um die halbe Kopplung $a_n/2 = 3.33$ MHz zentriert sein müssen. Ihr Abstand ist gleich der doppelten Resonanzfrequenz des freien ^{14}N-Kerns $2\nu_o = 2.12$ MHz. Die hieraus folgende freie Kernfrequenz $\nu_o = 1.06$ MHz stimmt

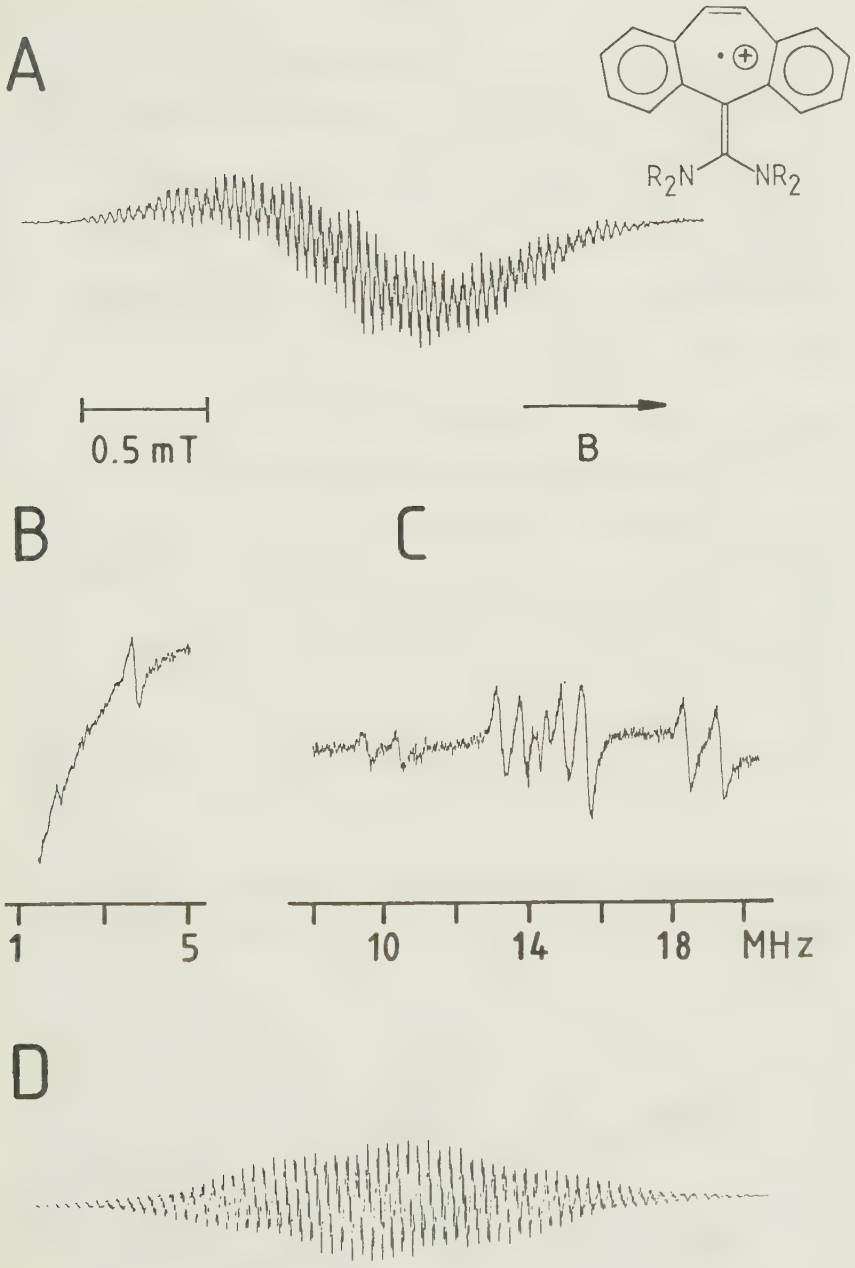


Abb. 2.2 ESR- (A) und ENDOR-Spektren (B: 1.7-5 MHz, C: 8-21 MHz) von Bis(dimethylamino)dibenzohepta-fulven-Radikalkation bei 210 K sowie Simulation D

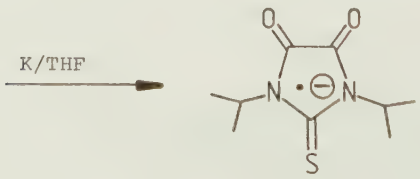
gut mit dem Wert ν_o = 1.07 MHz überein, der sich aus ν_o^H = 14.76 MHz - siehe oben - und dem Verhältnis der Kern-g-Faktoren errechnen läßt. Die erhaltenen und in Magnetfeld-Einheiten umgerechneten Kopplungskonstanten (Tab. 2.2) stimmen mit dem Parametersatz überein, durch den eine zufriedenstellende Simulation (Abb. 2.2:D) des ESR-Spektrums erzielt werden konnte.

Tab. 2.2 ENDOR-Kopplungskonstanten a_X (mT) und Simulationsparameter für Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven-Radikalkation

a_X^{exp}	0.366	0.299	0.240	0.089	0.041	0.010
a_X^{sim}	0.362	0.300	0.245	0.097	0.045	0.008
X:	4H[a)]	2H[a)]	2N	12H	2H	2H

a) nähere Angaben zur Parameterwahl vgl. 4.4

1,3-Diisopropyl-2-thioparabansäure liefert bei der Reduktion mit metallischem Kalium in THF ein stabiles Radikalanion (vgl. 5.5):



(2.23)

Sein ESR-Spektrum (Abb. 2.3:A) zeigt ein Quintett der beiden ^{14}N-Kerne, das über den zugänglichen Temperatur-

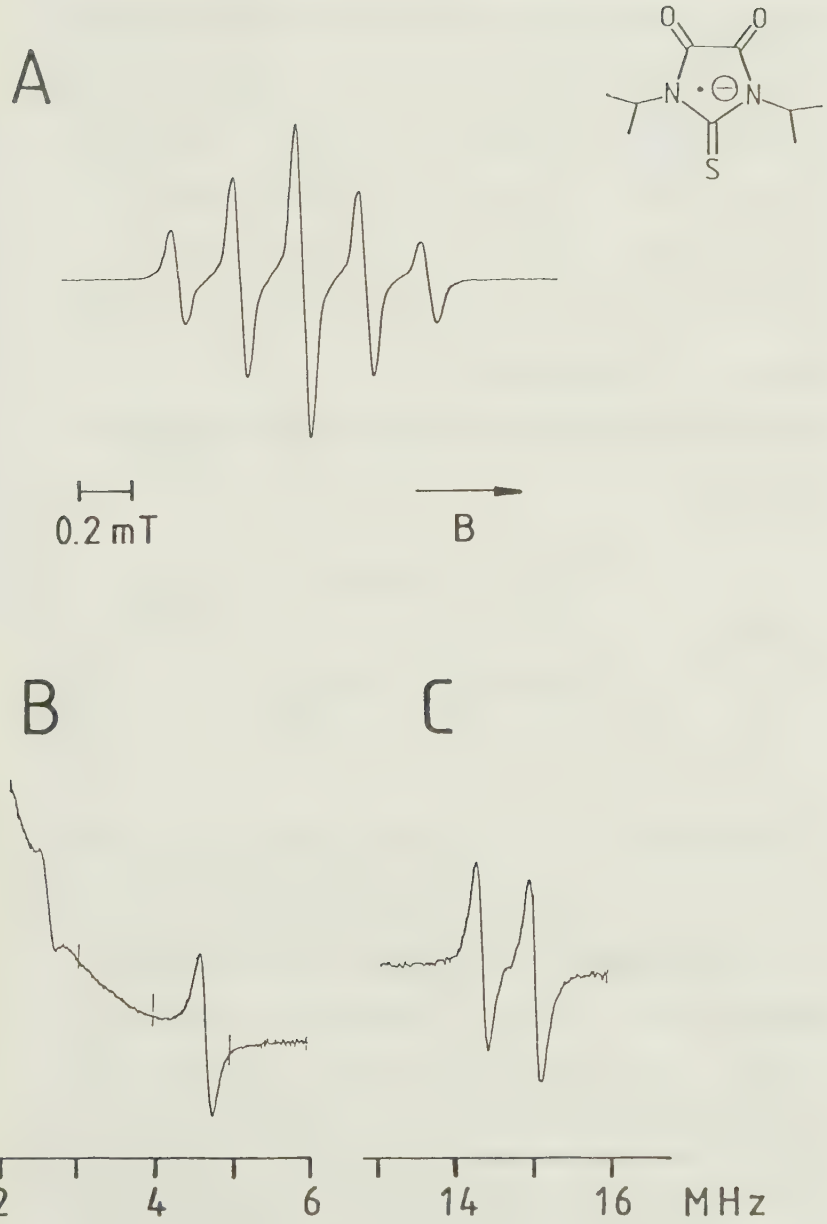
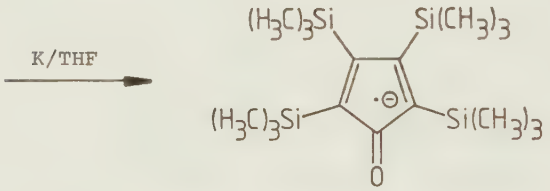


Abb. 2.3 ESR-(A) und ENDOR-Spektren (B: 2-6 MHz, C: 13-16 MHz) von 1,3-Diisopropyl-2-thioparabansäure-Radikalanion in THF

bereich von 200-260 K keine weitere Aufspaltung aufweist, die ^{14}N-Kopplung beträgt 0.257 mT. Das bei 200 K aufgenommene ENDOR-Spektrum (Abb. 2.3: B und C) liefert mit Linien bei 2.55 MHz und bei 4.69 MHz nach (2.22) die ^{14}N-Kopplung aus dem Mittelwert von 3.62 MHz = 0.259 mT. Zusätzlich erscheinen zentriert um 14.7 MHz zwei weitere Linien, aus deren Abstand sich eine ^{1}H-Kopplung von 0.025 mT ermitteln läßt - ein Paradebeispiel für die Zugänglichkeit kleiner Kopplungen aus ENDOR-Spektren.

Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon-Radikalanion läßt sich durch K/THF-Reduktion aus der Neutralverbindung erzeugen:



(2.24)

Das ESR-Spektrum (Abb. 2.4:A) zeigt lediglich einen unaufgelösten Bandenzug sowie die beiden ^{29}Si-Satelliten (a_{Si} = 0.42 mT). Erst das ENDOR-Spektrum (Abb. 2.4:B) - erhalten durch Stabilisation des Feldes auf der Mitte des Hauptspektrums - liefert die ^{1}H-Kopplungen der CH_3-Gruppen, wobei die $Si(CH_3)_3$-Gruppen in 2,5- und 3,4-Stellung deutlich nichtäquivalent sind; die größere der beiden Kopplungskonstanten beträgt 0.023 mT. Eine Diskussion zusammen mit anderen sterisch überfüllten Radikalanionen findet sich in 3.2.

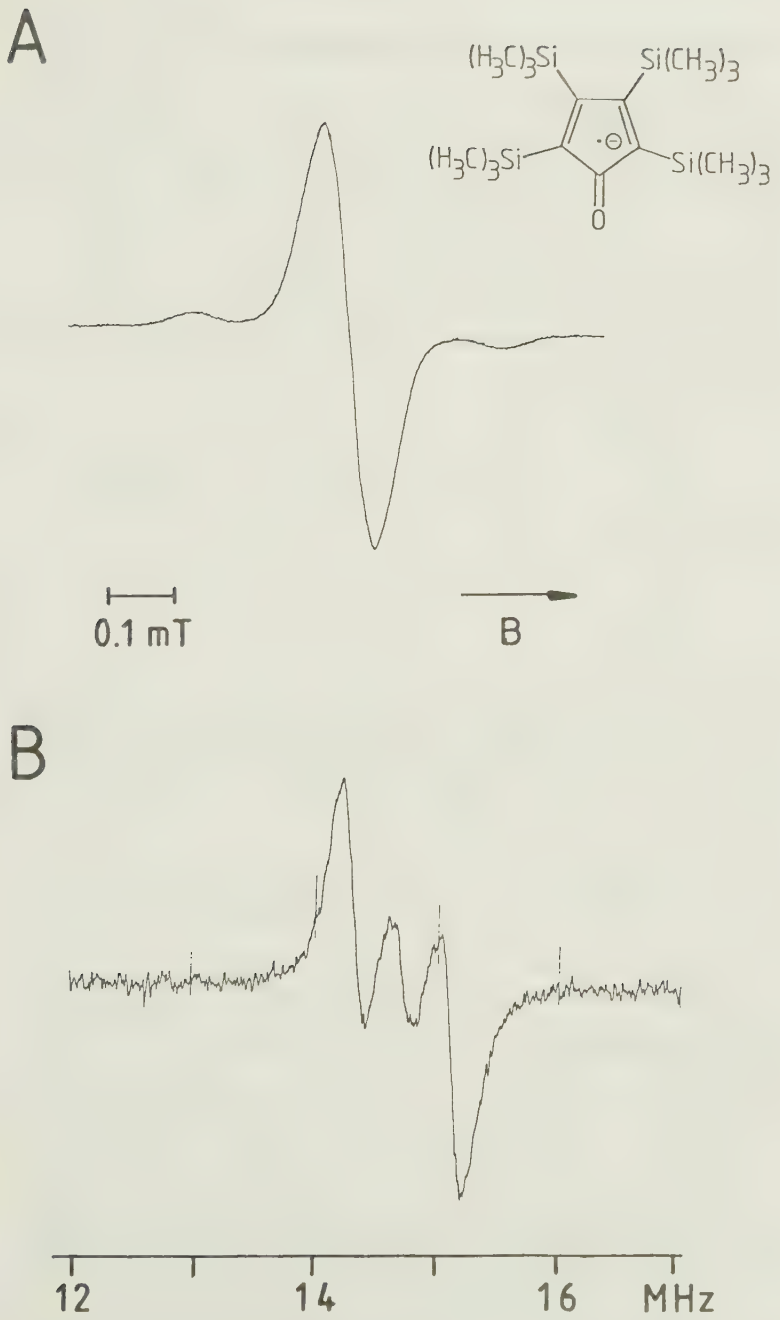
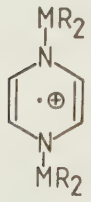


Abb. 2.4 ESR-(A) und ENDOR-Spektrum (B) des Radikalanions von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon

2.4 ENDOR-Spektroskopie an neuen Kernen: $^{10,11}B$ und ^{27}Al

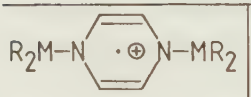
Die ENDOR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf metallorganische Radikalionen ausgedehnt, welche freundlicherweise Dr. W. Kaim zur Verfügung stellte. Die vermutlich als "Kontaktionenpaare" des Pyrazin-Radikalanions mit je zwei Liganden $MR_2^{\oplus}$ zu formulierenden Spezies[22,23] enthalten als bislang nicht spektroskopierte ENDOR-fähige Kerne $^{10,11}B$ und ^{27}Al:



(MR_2 = $B(C_2H_5)_2$, $B(C_6H_5)_2$, $Al(CH_3)_2$) (2.25)

Die bekannten ESR-spektroskopischen Daten der Radikalionen (23) sowie der enthaltenen Heterokerne[24,18] sind in den Tabellen 2.3 und 2.4 zusammengestellt.

Tab. 2.3 ESR-Daten[23] der Pyrazin-Radikalkationen-Komplexe

	g	$a_M^{300\ K}$	$a_M^{200\ K}$	a_N	a_H^{Ring}
$^{10,11}B(C_2H_5)_2$	2.0035	0.255[a]	0.26[a]	0.802	0.255
$^{27}Al(CH_3)_2$	2.0034	0.245	0.258	0.694	0.289

a) für ^{11}B

Tab. 2.4 Daten der Heterokerne $^{10,11}B$, ^{14}N und ^{27}Al

Kern	I	%	ν_o a)	A_{iso} b)	$6B_o^2$ c)	eQ d)
^{11}B	3/2	81	4.73	72.3	16900	0.036
^{10}B	3	19	1.58	24.2	1910	0.07-0.1
^{27}Al	5/2	100	3.84	98.3	20900	0.15
^{14}N	1	100	1.07	55.0	13700	0.02-0.07

a) in MHz bei $\nu_o^H = 14.75$ MHz

b) in mT, $a_x = A_{iso} \cdot \rho_s^{Spin}$

c) in MHz^2, tr $A^2 = 6B_o^2 \cdot (\rho_p^{Spin})^2$

d) Quadrupolmoment, in 10^{-24} cm^2

Die Kopplungsparameter der B-Diethyl- und B-Diphenyl-Radikalionen (2.25) stimmen praktisch überein; letztere sind daher nicht aufgeführt. Die Heterokern-Daten werden wie folgt verwendet:

- ν_o ist nach (2.21), $\nu_{res} = |\nu_o \pm a/2|$, entweder Zentrum eines Heterokern-Linienpaars ($\nu_o > a/2$), oder dieses muß die Differenz $2\nu_o$ aufweisen ($\nu_o < a/2$), und dient daher als Identitätsnachweis.
- A_{iso} liefert mit der s-Spindichte am betreffenden Kern die Kopplungskonstante $a = A_{iso} \cdot \rho_s$ und erlaubt somit, die Spinverteilung zu diskutieren.
- $6B_o^2$ im Produkt mit dem Quadrat der p-Spindichte (2.16) sowie das Quadrupolmoment eQ bestimmen die Relaxationsrate W_n (2.10). Eine Zunahme beider Einflüsse erhöht die optimale Meßtemperatur und erfordert mehr RF-Leistung. Der Beitrag des Quadrupolmoments ist zusätzlich

von der Inhomogenität der Elektronenverteilung in Kernnähe abhängig und hier weitgehend unbestimmt, da kein Vergleich mit analogen Radikalionen möglich ist.

Zunächst sollen die ENDOR-Ergebnisse substanzweise im einzelnen besprochen werden:

Radikalkation $(H_5C_2)_2B\text{-}N(HC{=}CH)_2N\text{-}B(C_2H_5)_2^{\oplus\cdot}$

Die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen ENDOR-Spektren dieses Radikals (Abb. 2.5) sollen als repräsentative Beispiele ausführlicher vorgestellt werden. Der Tieffrequenzteil von 0.5-13 MHz (Abb. 2.5:A) wurde bei 220 K aufgenommen. Die beiden stärksten Linien bei 8.31 MHz und bei 11.10 MHz werden als Hochfrequenzlinie von ^{11}B und als Tieffrequenzlinie von ^{1}H zugeordnet. Der Partner der ^{11}B-Linie ist bei 1.1 MHz in der steil abfallenden Grundlinie gerade noch zu erkennen. Linienabstand und Frequenz-Mittelwert betragen umgerechnet 0.258 mT und 4.71 MHz - in guter Übereinstimmung mit den ESR-Daten (Tab. 2.3). Eine weitere intensitätsschwache Linie tritt bei 2.8 MHz auf und wird mit folgender Argumentation dem Bor-Isotop ^{10}B zugeordnet: Aus $\nu_{res} = \nu_o + a/2$ errechnet sich mit $\nu_o = 1.58$ MHz (Tab. 2.4) eine Kopplung $a(^{10}B) = 0.087$ mT. Das Verhältnis $a(^{10}B)/a(^{11}B) = 0.337$ stimmt mit dem Verhältnis der freien Resonanzfrequenzen von 0.335 zufriedenstellend überein. Die zweite ^{10}B-Linie wird bei 0.37 MHz außerhalb des zugänglichen Meßbereichs erwartet. Die beiden ^{14}N-Linien sind links und rechts der ^{1}H-Linie zu erkennen. Der Mittelwert ihrer Frequenzen reproduziert die ESR-^{14}N-Kopplung; der halbe Abstand von 1.085 MHz entspricht der freien ^{14}N-Frequenz.

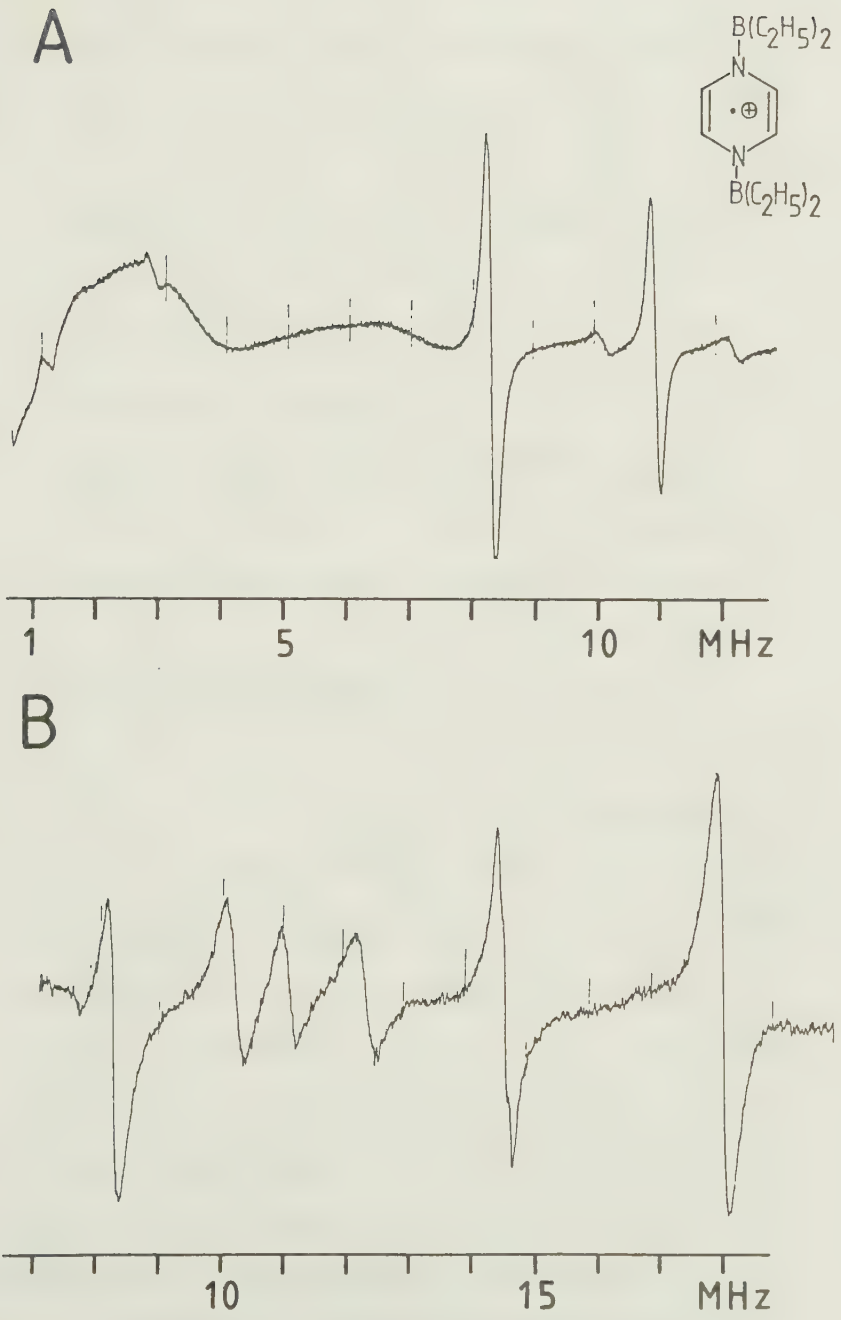
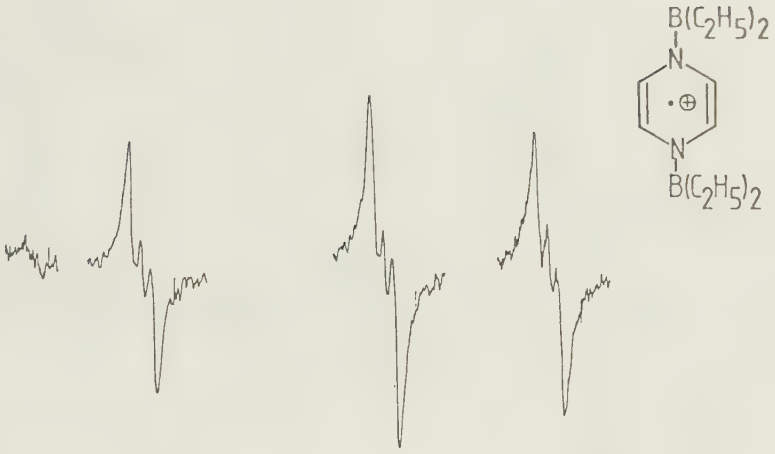


Abb. 2.5 ENDOR-Spektren von Bis(bordialkyl)pyrazin-Radikalkation bei 220 K (A) und 290 K (B, 4fach verstärkt)

Die ENDOR-Linienintensitäten zeigen qualitativ folgende Temperaturabhängigkeit:

- ^{1}H(Ring): Die Intensität nimmt bei Anstieg von 220 K auf 290 K ab.
- ^{1}H(Ethyl): Während bei 180 K kein Signal beobachtet wird, tritt bei 290 K (Abb. 2.5:B) an der Stelle der freien ^{1}H-Frequenz eine intensive unaufgelöste Einzelbande auf, die sich zwischen 220 und 230 K bei höherer Verstärkung und kleinerer Scan-Breite auflösen läßt (Abb. 2.6): Offensichtlich zeigen sich die Signale zweier Protonensorten. Die Linienintensität nimmt bis 290 K monoton zu.
- ^{14}N: Die Linienintensität nimmt von 220 bis 290 K zu (Abb. 2.5: A und B).
- ^{11}B, ^{10}B: Die Intensitäten für beide Kernsorten nehmen von 220 K bis 290 K ab. (^{11}B: Abb. 2.5:A gegen 2.5:B; ^{10}B: Abb. 2.7) Für die ^{10}B-Linie ist die Intensität offenbar auch bei 185 K kleiner.

Hinzuzufügen ist, daß die Intensitätsangaben sich nur auf die relativen Intensitäten der einzelnen Linien untereinander beziehen. Das Temperaturverhalten der ENDOR-Signale läßt sich wie folgt deuten: Protonen und ^{11}B-Kerne zeigen das Verhalten nach (2.17:A), die ^{14}N-Kerne nach (2.17:B). Für die Bor-Zentren deutet dies auf eine sehr kleine Spindichte hin; die hohe Spindichte am Stickstoff wird bereits durch die vergleichsweise große isotrope Kopplung demonstriert. Zur Abschätzung der Spindichten wurden Berechnungen mit HMO sowie MNDO-open shell-Verfahren für das "Grundkörper"-Radikalkation durchgeführt:



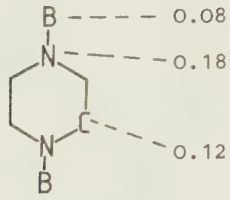
T:	180 K	210 K	220 K	230 K
V:	25	25	25	12.5

Abb. 2.6 Temperaturabhängigkeit der ^{1}H(Ethyl)-ENDOR-Signale von Bis(bordialkyl)pyrazin-Radikalkation (V: rel. Verstärkung)

T:	185 K	210 K	250 K
V:	2.5	2.5	1.25

Abb. 2.7 Temperaturabhängigkeit des ^{10}B-ENDOR-Signals von Bis(bordialkyl)pyrazin-Radikalkation (V: rel. Verstärkung)

$(c_{J\mu}^{HMO})^2$:



MNDO:	ρ_{p_z}	ρ_s	a_X
BH_2	0.031	0.0013	0.1
N	0.243	0.015	0.825
·⊕	0.113		
N–H	-0.0075	0.383	
BH_2			

(2.26)

h_N=1 k_{CN}=1

h_B=-1 k_{NB}=0.5

Wie ersichtlich verlaufen berechnete und experimentelle Kopplungskonstanten für ^{11}B und ^{1}H näherungsweise parallel. Die p-Spindichten entsprechen den aus dem Experiment abgeleiteten Erwartungen: Sie erklären insbesondere die niedrige Meßtemperatur für die ^{11}B-Linien, die in einem Fall mit vierfach größerer isotroper Kopplung zu 350 K vorausberechnet wurde.[18)]

Radikalkation $(H_3C)_2Al\text{-}N(HC{=}CH)_2N\text{-}Al(CH_3)_2^{\cdot\oplus}$

Von dieser Spezies konnten nur ENDOR-Spektren mäßiger Qualität erhalten werden (Abb. 2.8, A: 200 K, B: 240 K): Die sehr unregelmäßige Grundlinie läßt neben den beiden Ring-^{1}H-Linien noch jeweils eine zweite Linie hervortreten. Ausgehend vom Literaturwert $\nu_o(^{27}Al)$ errechnen sich Kopplungskonstanten, die mit den ESR-Daten[23)] auch hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit brauchbar übereinstimmen. Als Begründung der Tatsache, daß bei den vorliegenden Temperaturen nennenswerte Intensitäten erzielt werden konnten, kann wieder eine im Vergleich zu anderen Al-haltigen Radikalen kleine Spindichte am Al-Zentrum angeführt werden.[18)]

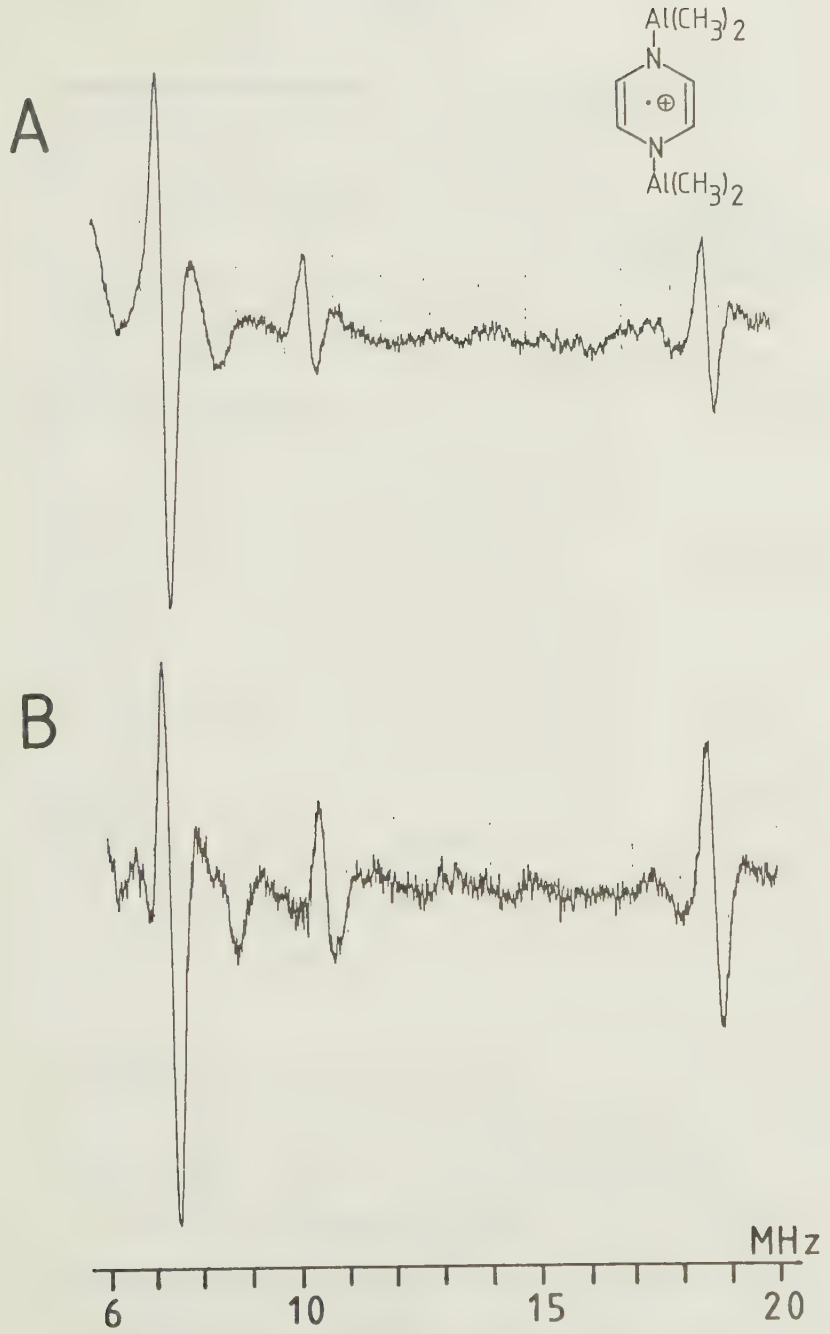
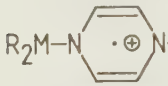


Abb. 2.8 ENDOR-Spektren von Bis(aluminiumdimethyl)pyrazin-Radikalkation in THF bei 200 K (A) und 240 K (B)

Tab. 2.5 ENDOR-Linienlagen (MHz) und -Kopplungskonstanten der Pyrazin-Radikalkationenpaare

	^{11}B(220K)	^{10}B(220K)	^{14}N(290K)	^{1}H(290K)
$B(C_2H_5)_2$	8.31 MHz	2.80 MHz	10.21 MHz	11.10 MHz
	1.10 MHz	-	12.38 MHz	18.21 MHz
	0.258 mT	0.087 mT[a]	0.807 mT	0.254 mT
$B(C_6H_5)_2$	8.26 MHz	2.82 MHz	~10 MHz	10.92 MHz
	- [a,b]	- [a,b]	~12.3 MHz	18.39 MHz
	0.254 mT	0.089 mT	~0.8 mT	0.267 mT
	^{27}Al(200K)	^{27}Al(240K)	^{1}H(240K)	
$Al(CH_3)_2$	7.48 MHz	7.32 MHz	10.50 MHz	
	-	-	18.76 MHz	
	0.262 mT[a]	0.251 mT[a]	0.295 mT	

a) zweite Linie nicht aufgenommen, Kopplung mittels ν_o (Tab. 2.4) berechnet

b) Temperatur 240 K

Die aufgenommenen und zugeordneten ENDOR-Daten finden sich in Tab. 2.5 zusammengestellt.

Abschließend seien die Resultate wie folgt zusammengefaßt: Alle Radikale (2.25) erlauben die Aufnahme von ENDOR-Spektren. Die ESR-^{1}H- und ^{14}N-Kopplungen (mit Ausnahme des Al-haltigen Radikals) werden zufriedenstellend reproduziert. Zusätzlich tritt jeweils bei 7-8 MHz eine intensive Linie auf, die in den B-Radikalen mit gewisser

Sicherheit dem Borisotop ^{11}B zugeordnet werden kann; eine sichere Zuordnung im Al-Radikalkation scheitert an der unzureichenden Spektrenqualität. Weiterhin wird in den ENDOR-Spektren der B-Radikalkationen bei 2.8 MHz eine schwache Linie beobachtet, die ^{10}B zugeordnet werden könnte. Geplante zusätzliche Untersuchungen sollen die Spektrenqualität verbessern und die Temperaturabhängigkeit der ENDOR-Intensitäten bestimmen.

Literatur:

1. D.S. Leniart, in "Multiple Electron Resonance Spectroscopy", Hrsg. M.M. Dorio u. J.H. Freed, Plenum Press, New York 1979, S. 5
2. G. Feher, Phys. Rev. 103, 500 (1956)
3. J.S. Hyde und A.H. Maki, J. Chem. Phys. 40, 3117 (1964)
4. J.S. Hyde, J. Chem. Phys. 43, 1806 (1965)
5. K. Scheffler und H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer-Verlag, Heidelberg 1970, S. 263
6. J.H. Freed und G.K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 39, 326 (1963)
7. J.H. Freed, J. Chem. Phys. 43, 2312 (1965)
8. J.H. Freed, D.S. Leniart und J.S. Hyde, J. Chem. Phys. 47, 2762 (1967)
9. J.H. Freed, G.V. Bruno und C.F. Polnaszek, J. Phys. Chem. 75, 3385 (1971)
10. S.A. Goldman, G.V. Bruno und J.H. Freed, J. Chem. Phys. 59, 3071 (1973)
11. J.H. Freed, J. Phys. Chem. 71, 38 (1967)
12. M.P. Eastman, R.G. Kooser, M.R. Das und J.H. Freed, J. Chem. Phys. 51, 2690 (1969)
13. J.H. Freed, D.S. Leniart und H.D. Connor, J. Chem. Phys. 58, 3089 (1973)
14. J.H. Freed, J. Chem. Phys. 49, 376 (1968)
15. G.K. Fraenkel, J. Phys. Chem. 71, 139 (1967)
16. P.W. Atkins, Mol. Phys. 12, 133 (1967)
17. P.S. Hubbard, Phys. Rev. 131, 1155 (1963)
18. M. Plato, W. Lubitz und K. Möbius, J. Phys. Chem. 85, 1202 (1981)

19. S.A. Goldman, G.V. Bruno und J.H. Freed, J. Phys. Chem. 76, 1858 (1972)

20. J.H. Freed, in "Multiple Electron Resonance Spectroscopy" (vgl. 1), S. 73

21. P.B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen & Co., London 1967

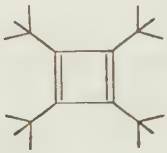
22. W. Kaim, J. Organomet. Chem. 201, C5 (1980)

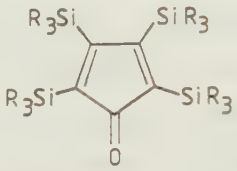
23. W. Kaim, Z. Naturforsch. B36, 677 (1981)

24. "NMR/NQR Periodic Table" der Fa. BRUKER

3. UNTERSUCHUNGEN AN STERISCH ÜBERFÜLLTEN RADIKALIONEN

In diesem Kapitel soll über ESR/ENDOR-Messungen an Radikalionen sterisch überfüllter Verbindungen berichtet werden, z.B.:





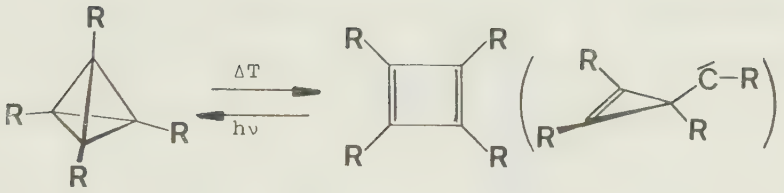
(3.1)

Die Ausgangssubstanzen wurden im Rahmen gemeinsamer Untersuchungen von Prof. G. Maier, Universität Gießen, zur Verfügung gestellt.

3.1 Die Oxidation von Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran zu Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien-Radikalkation

Redox-Reaktionen, d.h. durch Energiezufuhr erzwungene Ladunsumverteilungen, ändern die Struktur der Reaktionspartner. So werden elektronenarme closo-Cluster des Bors oder der Übergangsmetalle durch Elektronenaufnahme in der Regel zu nido- oder arachno-Körben geöffnet[1]; Elektronenentzug überführt z.B. den elektronenreichen S_4N_4-Käfig in den planaren $S_4N_4^{\oplus\oplus}$-Ring.[2] Welche Umlagerungen erfolgen bei Oxidation elektronengesättigter Element-Cluster wie des "platonischen" C_4-Tetraedergerüsts ?

Für Tetrahedran mit raumerfüllenden Substituenten $R=C(CH_3)_3$ sind bereits im neutralen Grundzustand mehrere Strukturisomere bekannt geworden:[3-5]



(1) (2) (3) (3.2)

Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran (1) lagert sich beim Schmelzen in das thermodynamisch stabilere Cyclobutadien (2) um ($\Delta H^{\neq}$ = 107 kJ/Mol[5]), photolytische Energiezufuhr überführt (2) in (1).[4] Tetrakis(tert.butyl)cyclopropenylcarben (3) wird als Zwischenprodukt der photochemischen CO-Eliminierung aus dem Tetrakis(tert.butyl)cyclopropenylketen in Erwägung gezogen.[4]

Beide in Substanz isolierbaren $(RC)_4$-Valenzisomere geben leicht ein Elektron ab: die vertikalen ersten Ionisierungsenergien betragen 7.5 eV (3.2:1) und 6.35 eV (3.2:2).[6] Hinzugefügt sei, daß im PE-Spektrum von Tetrakis(tert.-butyl)tetrahedran das zum Radikalkation-(T_d)-Grundzustand $\tilde{X}(^2E)$ gehörende Bandenpaar durch eine kräftige Jahn/Teller-Deformation um 0.7 eV aufgespalten ist.[6] Das Halbstufen-Oxidationspotential des Tetrahedrans wird durch cyclische Voltammetrie als irreversibel und niedriger als erwartet bei 0.5 $\pm$ 0.1 V/SCE bestimmt[7]; das hierdurch suggerierte, durch adiabatische Umlagerung stabilisierte $M^{\cdot\oplus}$-Isomere konnte allerdings trotz seines bekannten ESR-Spektrums[8] in den elektro-chemischen Oxidationslösungen nicht aufgefunden werden.[7]

Die geringe Isomerisierungsbarriere[5,9] bereits zwischen den Neutralmolekülen Tetrahedran (3.2:1) und Cyclobutadien

(3.2:2) sowie die PE-spektroskopisch angedeutete Instabilität des Radikalkations $M^{\cdot\oplus}$ sind Ausgangspunkt der hier beschriebenen ESR/ENDOR-Untersuchungen.[8] Vorteilhaft ist, daß aufgrund der niedrigen 1. Ionisierungsenergien $IE_1^V \leq 8$ eV das vielfach bewährte selektive $AlCl_3/CH_2Cl_2$-Oxidationssystem[10] angewendet werden kann.

3.1.1 ESR/ENDOR-Spektren

Die Einelektronen-Oxidationen von Tetrakis(tert.butyl)-tetrahedran und -cyclobutadien mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ werden wegen der Schwierigkeiten[7] bei der Reproduktion des ESR-Spektrums[8] in einem Anhang zu diesem Abschnitt detailliert beschrieben: Die Komponenten werden mit flüssigem N_2 ausgefroren, nach Auftauen des CH_2Cl_2 setzt die Reaktion bei -70° ein. ESR-Signale werden nach 5 Minuten beobachtet; Farbänderungen treten nicht auf. Die optimale Aufnahmetemperatur für das ESR-Spektrum beträgt -80° (Abb. 3.1); die Signalintensität nimmt ab etwa -30° irreversibel ab.

Nach Einelektronen-Oxidation[10] von Tetrakis(tert.butyl)-tetrahedran und von Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien werden identische ESR-Spektren (Abb. 3.1:A und B) mit etwa 27 erkennbaren äquidistanten Linien registriert, die sich durch Computersimulation (Abb. 3.1:C) auf 36 äquivalente koppelnde Protonen - Intensitätsverhältnis von Außen- zu Mittelsignal 1 : 9 075 135 300 (!) - zurückführen lassen. ^{13}C-Satelliten können in natürlicher Häufigkeit (1.11 %) selbst bei Verstärkung der Randbereiche nicht beobachtet werden. Auch aus diesem Grunde wurde das d_9-Derivat $C_4[C(CH_3)_3][C(CD_3)_3]$ in die Untersuchungen einbezogen:

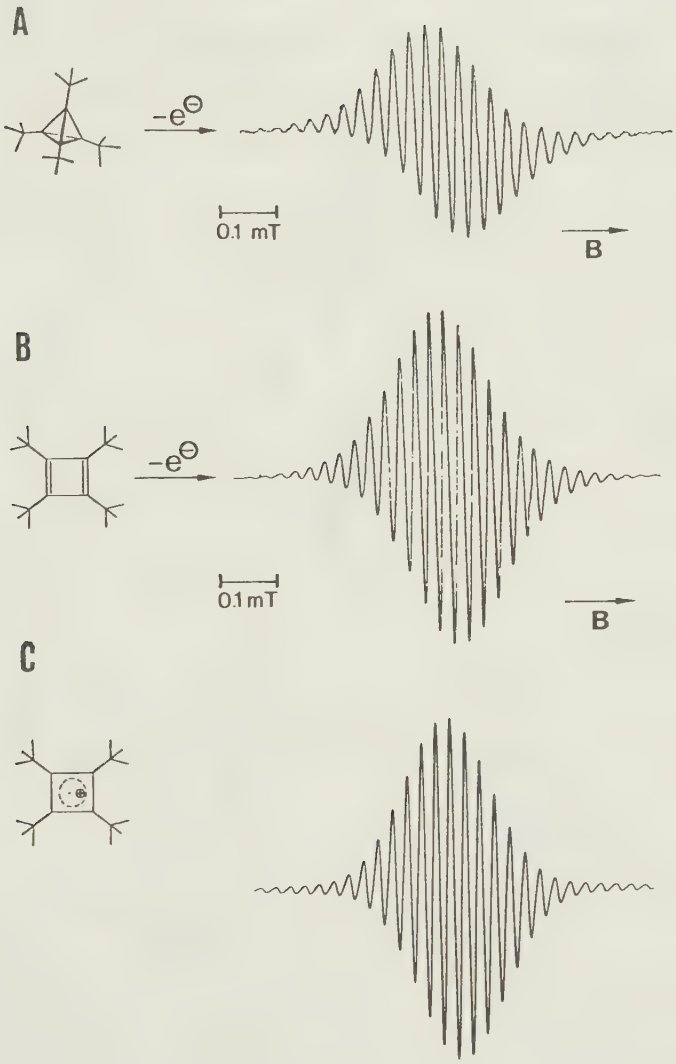


Abb. 3.1 ESR-Spektrum des aus Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran (A) und Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien (B) durch Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ erzeugten identischen Radikalkations sowie zugehörige Computer-Simulation (C)

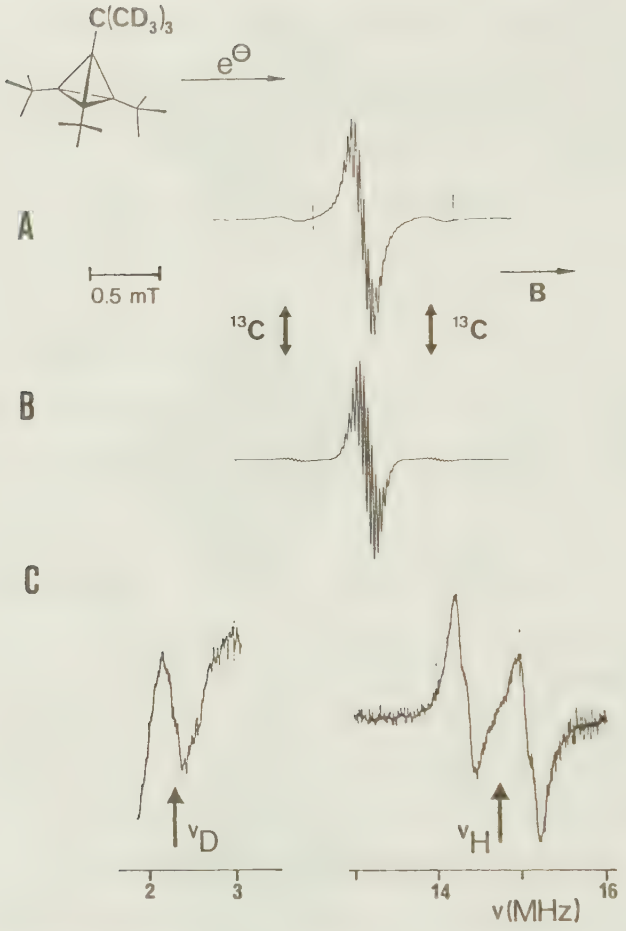
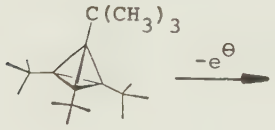
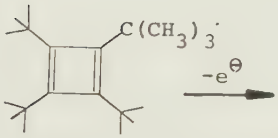
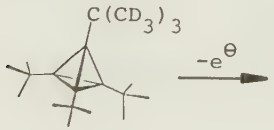
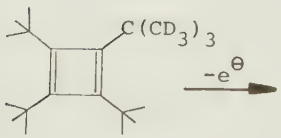


Abb. 3.2 Radikalkation aus der $AlCl_3/CH_2Cl_2$-Oxidation von d_9-Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran: ESR-Spektrum (A), Computer-Simulation (B), Tief- und Hochfrequenzteil des ENDOR-Spektrums (C)

Die kleinen Deuteronen-Kopplungen[11] liegen erfahrungsgemäß unterhalb der Linienbreite, und das verschmälerte Hauptspektrum (Abb. 3.2:A) mit dem geringeren Außen/Mittelsignal-Intensitätsverhältnis 1 : 20 058 300 läßt an seinen

Tab. 3.1 ESR- und ENDOR-Daten für die Radikalkationen aus Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran und -cyclobutadien sowie ihren d_9-Derivaten

Ausgangsprodukt	T (K)	g-Faktor	Kopplungen a_X (mT)
	190	2.0022	0.030 (36H)
	190	2.0022	0.030 (36H)
	200	2.0024	ESR: 0.028 (27H) 0.004[a] (9D) 1.0 (4 ^{13}C)
	200	2.0024	ENDOR: 0.027 (H), ν_H=14.72 - (D), ν_D= 2.26 (MHz)

a) nicht beobachtet, berechnet nach

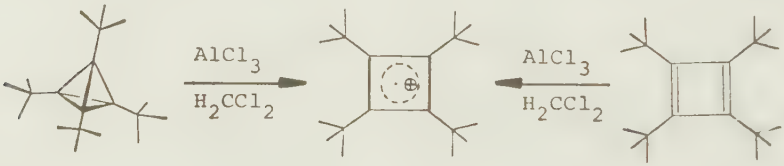
ν_D/ν_H = 0.154

Flanken ^{13}C-Satelliten mit etwa 2 % der Hauptsignal-Intensität hervortreten. Unter dem Vorbehalt des hohen Signal/Rausch-Verhältnisses entspricht dies 4 äquivalenten

^{13}C-Positionen (Tab. 3.1). Das ENDOR-Spektrum des d_9-Radikalkations (Abb. 3.2:C) liefert identische Protonen-Kopplungen, die 9 Deuteronen führen zu einer unaufgelösten Einzelbande bei der Resonanzfrequenz des freien D-Kerns.

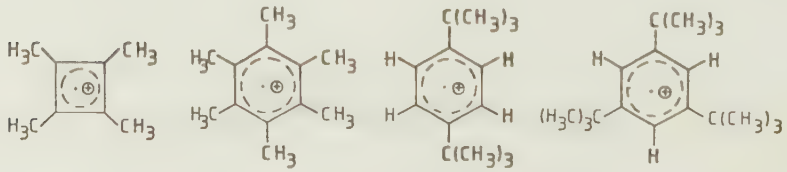
Zusammenfassend ergeben die ESR/ENDOR-Untersuchungen, daß Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ Tetrakis(tert.-butyl)tetrahedran und -cyclobutadien in identische paramagnetische Spezies überführt, welche innerhalb der Meßgenauigkeit und der ESR-Zeitskala äquivalente Protonen-Kopplungen aufweisen und für die daher die Struktur eines Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien-Radikalkations vorgeschlagen wird:

(3.3)



Ein Vergleich der ESR/ENDOR-Daten (Tab. 3.1) mit Literaturwerten für methyl- und tert.butyl-substituierte π-Radikalkationen wie

(3.4)



a_H (mT)	0.875[12]	0.645[13]	0.21 (4H)[14] 0.095(18H)	0.518 (3H)[14] 0.063 (27H)
$a^{Ring}_{^{13}C}$		0.227		

liefert folgende Hinweise auf eine von der Planarität abweichende Vierring-Struktur des Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien-Radikalkations (3.3):

— Die H-Kopplungen a_H^R der Alkylsubstituenten spiegeln im allgemeinen nach $a_H^R \sim \rho_\mu \sim (c_{J\mu}^{HMO})^2$ die π-Spindichten ρ_μ an den einzelnen Ringzentren μ wider: so $a_H^{CH_3}$ für 4- und 6-Ring-Radikalkationen (0.875 mT:0.645 mT∼ 1.4) das Verhältnis der HMO-Koeffizientenquadrate $(c_{J\mu}^{HMO})^2$ (hier 1/4 : 1/5 = 1.5) oder a_H^{Ring} für 1,4- und 1,3,5-Substitution am Benzolring (0.21 mT:0.518 mT ∼ 0.4) das HMO-Koeffizientenquadrate-Verhältnis 1/12 : 1/6 = 0.5. Gegenüber den Kopplungen von tert. Butylgruppen am Benzolring ((3.4): $a_H^{C(CH_3)_3}$ = 0.095 mT und 0.063 mT für $(c_{J\mu}^{HMO})^2 \sim$ 0.3 und 0.2) fällt der für das Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien-Radikalkation gemessene Wert (Tab. 3.1: 0.030 mT; $(c_{J\mu}^{HMO})^2$ = 0.25) viel zu klein aus.

— Ein Vergleich der ^{13}C-Kopplung für das Cyclobutadien-Radikalkation (Tab. 3.1: $a_{^{13}C}$ = 1.0 mT), welche den 4 äquivalenten Ringzentren zugeordnet wird, mit dem Wert für Hexamethylbenzol-Radikalkation ((3.4): $a_{^{13}C}$ = 0.227 mT) bestätigt weiterhin, daß die Spindichte im Radikalkation-Vierring unüblich groß sein muß.

Bei vorsichtiger Bewertung der verglichenen Daten - die Zuordnung der ^{13}C-Kopplung zu den Vierring-Zentren erfolgt aus Analogiegründen, und es ist auch eine rhomboedrische Verzerrung ($D_{2h} \longrightarrow C_{2h}$) des Vierring-Gerüsts denkbar - erscheint dennoch eine dachförmige Abknickung durch einander gegenüberliegende Zentren ($D_{2(d)}$) die einleuchtendere Erklärung für die hohe s-Spindichte im Vierring und die

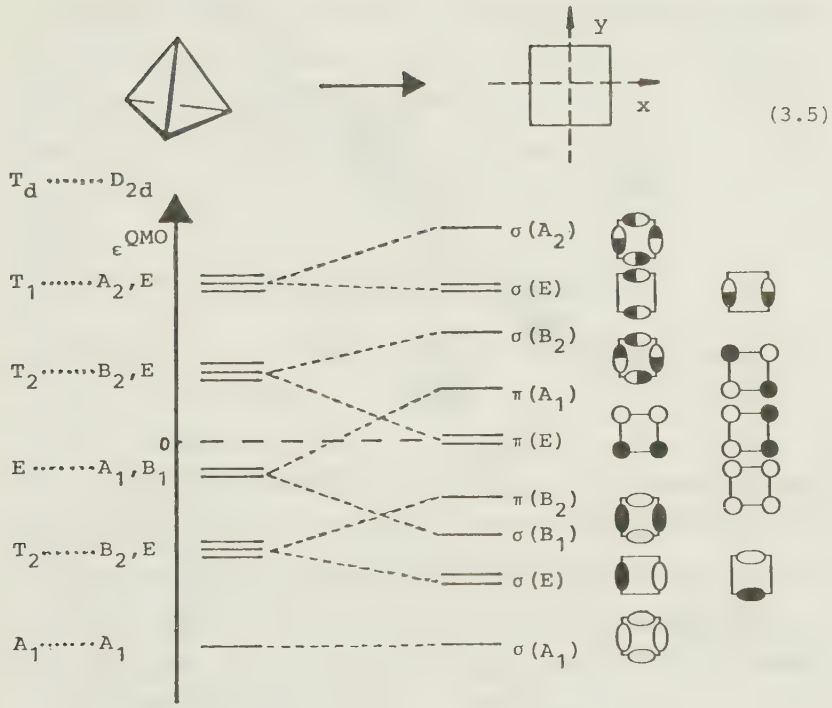
relativ geringe in den tert. Butylgruppen. Durch die begleitende günstigere Ladungsverteilung, welche bereits durch die niedrigere 1. Ionisierungsenergie von Tetrakis-(tert.butyl)cyclobutadien nahegelegt und möglicherweise nach adiabatischer Oxidation durch eine Vierring-Pseudorotation außerhalb der ESR-Zeitskala unterstützt wird, würde zugleich verständlich, warum sich der C_4-Cluster bei Elektronenentnahme zum stabileren Tetrakis(tert.butyl)-cyclobutadien-Radikalkation öffnet.

3.1.2 MNDO closed und open shell-Berechnungen

In Fällen experimenteller Einzelergebnisse, die nicht durch Vergleich äquivalenter Zustände chemisch verwandter und möglichst iso(valenz)-elektronischer Moleküle[18] rationalisiert werden können, bieten quantenchemische Berechnungen eine willkommene Stütze. Als Modell-System für die hier interessierenden elektronischen Effekte wird Tetramethylcyclobutadien gewählt und die Energie-Hyperflächen für das Neutralmolekül und das zugehörige Radikalkation berechnet. Für Berechnungen mit R = H sei auf[16-19] und[11], für solche mit R = $C(CH_3)_3$ auf [9] verwiesen; für Cyclobutadien insbesondere auf den Übersichtsartikel[20].

Wahl der Reaktionskoordinate

Ausgangspunkt ist die PE-spektroskopisch[6] unterbaute Orbital-Reihenfolge für die Tetrahedran-T_d-Struktur. Wird für den Übergang zu Cyclobutadien als maximal zu erhaltende Symmetrie[21] D_{2d} verlangt, so ist eine Überkreuzung von A_1 und E zu der üblichen π-Orbitalsequenz[6] des Vierrings unvermeidlich:



(3.5)

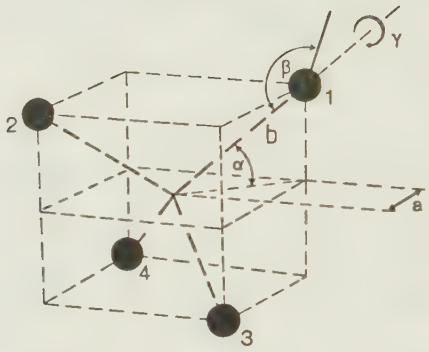
Die Symmetrierassen A_1 und E verhalten sich bei weiterer Symmetrie-Erniedrigung wie folgt:

(3.6)

D_{2d} ⟶	C_{2v}	C_s	D_2	$C_2(x,y)$
A_1	A_1	A'	A	A
E	B_1, B_2	A', A"	B_2, B_3	A, B

Zur Aufhebung des Symmetrieverbots ist - wie ersichtlich - Deformation nach C_s oder $C_2(x,y)$ erforderlich. Da diese Bedingung für die zu berechnenden MNDO-Hyperflächen eine prohibitive Anzahl unabhängiger Parameter verlangt, wird als Näherung ein Isomerisierungsweg nach D_2 gewählt, der zudem elegant mit einer einzigen Reaktionskoordinate

beschrieben werden kann:



(3.7)

Die Winkelkoordinate α spiegelt mit abnehmenden Betrag die Abflachung des Tetraeders zum ebenen Viereck wider. Gleichzeitig werden die Zentrenpaare C_1C_2 und C_3C_4 gegeneinander gedreht. Bei Erreichen eines gleichschenkeligen Dreiecks in der Mittelpunktsebene (a = 100 pm; vgl. Tab. 3.4 und 3.5) liegt D_{2d}-Symmetrie vor. In den MNDO-Berechnungen wurden die Parameter a, b, β und γ entlang des Reaktionsweges intern optimiert (vgl. Kap. 6), als Festwerte d_{C-CH_3} = 151 pm, d_{C-H} =108.4 pm sowie $\sphericalangle$CCH = 109.5° eingesetzt und α in Schritten von 5° zwischen 0° und 35° variiert (regulärer Tetraeder: α = 35.26°). Die hierdurch beschriebene Deformation entspricht in etwa den e-Normalschwingungs-Komponenten, die im ^{2}E-Grundzustand eines tetraedrischen Radikalkations (3.5) die Jahn/Teller-Deformation [6] 1. Ordnung bewirken:

(3.8)

A entspricht einer synchronen Pendelschwingung und B einer Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander; beide Bewegungsformen erhalten die D_2-Symmetrie, die hier der Berechnung für die Einebnung des Tetrahedrans zum Cyclobutadien-Radikalkation zugrundegelegt wird.

Ergebnisse der MNDO-closed shell-Berechnungen

Der entlang der vorstehend spezifizierten Reaktionskoordinate α berechnete eindimensionale Schnitt durch den (3N-6)-dimensionalen Hyperraum (Abb. 3.3:A) gibt die für die tetrakis(tert.butyl)-substituierten Derivate experimentell aufgefundenen thermodynamischen Stabilitäten wieder: Thermolyse würde auch die Modell-Verbindung Tetramethyltetrahedran in das valenzisomere Cyclobutadien überführen, zur Umkehrung ist Zufuhr z.B. photochemischer Energie nötig. Zur genaueren Ermittlung der Aktivierungsbarriere wurden ausgehend von den optimierten Geometrien für die einzelnen Punkte entlang der Reaktionskoordinate α bei fixierter Struktur jeweils 10 Konfigurationen umfassende CI-Rechnungen durchgeführt (vgl. Kap. 6 und Tab. 3.2). Die zur Grundzustands-Referenzkonfiguration hinzutretenden 9 Konfigurationen wurden durch zweifache Anregung aus den drei obersten doppelt besetzten Orbitalen in die drei untersten unbesetzten generiert. Mit CI-Korrektur (Abb. 3.3:A: ——) resultiert eine Aktivierungsbarriere von etwa 80 kJ/Mol, die sowohl mit dem experimentellen Wert ($\Delta H^{\ddagger}$ = 107 kJ/Mol[5]) wie auch mit Berechnungen für die Tetrakis-(tert.butyl)-Derivate ($\Delta H^{\ddagger} \sim$ 80 kJ/Mol[9]) unerwartet gut übereinstimmt und den sterischen Effekt der voluminöseren tert. Butylgruppen bei der Umlagerung relativiert.

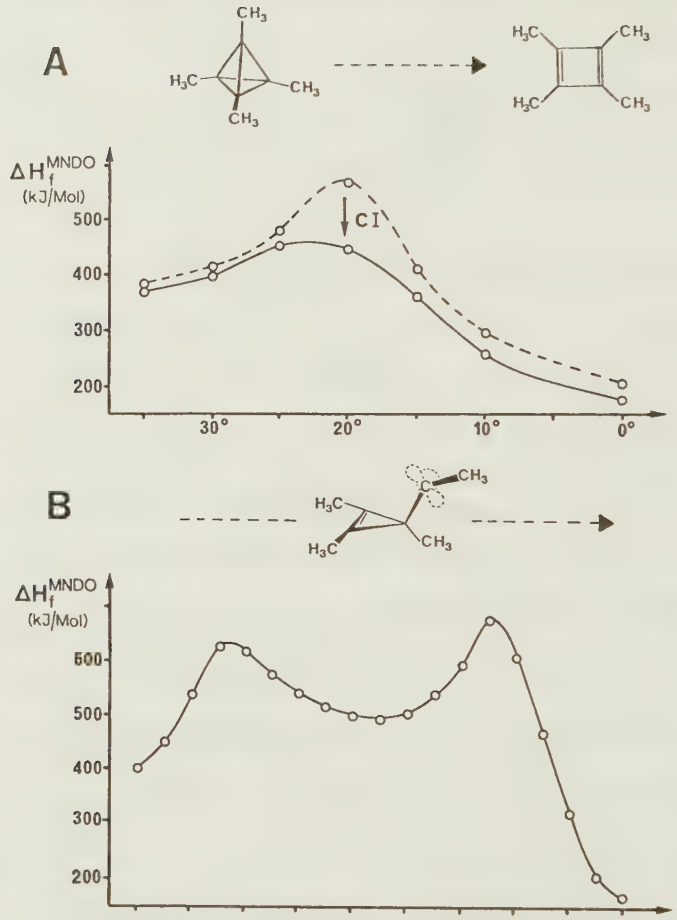


Abb. 3.3 MNDO-closed shell-Schnitte entlang möglicher Tetramethyltetrahedran⟶Tetramethylcyclobutadien-Reaktionskoordinaten: (A) direkter Übergang entlang α (... ohne CI, ___ mit CI, vgl. Text); (B) unter Berücksichtigung eines Cyclopropenylcarben-Zwischenprodukts

Die unter D_2-Symmetrie vorauszusehende Orbitalkreuzung (3.5) tritt zwischen $\alpha = 25^{\circ}$ und $\alpha = 20^{\circ}$ auf:

	Molekülorbitale		(3.9)
D_2	besetzt	unbesetzt	
$\alpha = 25^{\circ}$	$\ldots B_2, B_3, A, B_1, A$	$B_2, B_3, B_1, B_3 \ldots$	
$\alpha = 20^{\circ}$	$\ldots B_2, B_3, A, B_1, B_3$	$A, B_2, B_1, B_1, B_2, B_3 \ldots$	

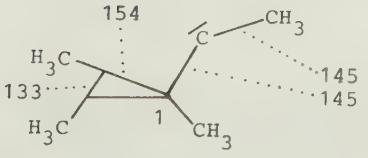
In weitere MNDO-Berechnungen wurde das bei der photolytischen CO-Abspaltung aus dem Tetrakis(tert.butyl)cyclopropenyl-keten als mögliches Zwischenprodukt diskutierte[3-5] Cyclopropenyl-carben (3.2:3) einbezogen. Der Reaktionsweg mit eingeschaltetem Zwischenprodukt (Abb. 3.3:B) wurde mit schrittweise variierender Geometrie - Abstands- und Winkel-Parameter werden linear zwischen den durch die optimierten Strukturen vorgegebenen Anfangs- und Endwerten verändert - ohne Optimierung berechnet:

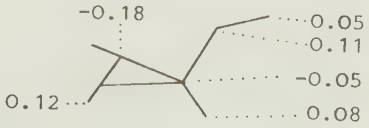
(3.10)

Die so angenäherten Barrieren sind obere Grenzwerte. Für das neutrale Carben ergeben sich als Struktur und Ladungsverteilung:

(3.11)

q_{μ}^{MNDO}:



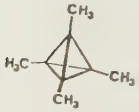
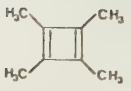


$\sphericalangle C_1\bar{C}CH_3 = 133^{\circ}$

$\Delta H_f^{MNDO} = 495$ kJ/Mol

H: 0.02...0.04

Tab. 3.2 MNDO-Bildungsenthalpien einschließlich CI-Korrektur sowie Strukturänderungen für den Übergang Tetramethyltetrahedran ⟶ Tetramethylcyclobutadien längs der Reaktionskoordinate α (3.7)

$(H_3C)_4C_4$: α		ΔH_f^{MNDO} (kJ/Mol)	ΔCI	$\overline{C_1C_4}$ (pm)	$\overline{C_1C_3}$	ω(41/32)[a] (°)	ω(24/13)
	35°	383.3	-13.5	152	152	70	70.5
	30°	414.8	-16.4	149	148	64.5	64.8
	25°	481.1	-28.0	146	147	58	57.3
	20°	569.2	-121.5	145	151	50.6	47.8
	15°	411.6	-49.2	143	150	40	38
	10°	298.2	-37.6	142	148	27.8	26.6
	5°	230.9	-	142	148	14.3	13.7
	0.1°	208.6[b]	-29.9	142	148	0.3	0.3

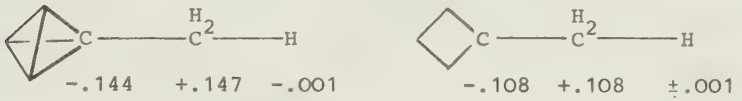
a) vgl. (3.7) b) optimierter Endzustand ΔH_f^{MNDO} = 192.8 kJ/Mol, $\overline{C_1C_4}$ = 136, $\overline{C_1C_3}$ = 154 (pm) vgl. (3.13)

Für die tetramethylierte Verbindung wird näherungsweise ein lokales Minimum bei ΔH_f^{MNDO} = 495 kJ/Mol d.h. 112 kJ/Mol über dem isomeren Tetrahedran ($\Delta H^{\ddagger}$ = 130 kJ/Mol) und 287 kJ/Mol über Tetramethylcyclobutadien ($\Delta H^{\ddagger}$ = 180 kJ/Mol) berechnet; sie sollte sich daher unter Normalbedingungen nicht umlagern.

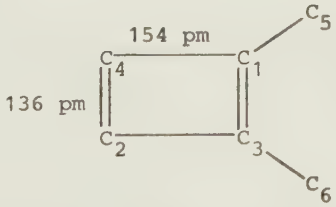
Nach den MNDO-Berechnungen müßte Tetramethylcyclobutadien um $\Delta\Delta H_f^{MNDO}$ = 190 kJ/Mol stabiler sein als Tetramethyltetrahedran. Der Vergleich mit den MNDO-Rechnungen für die Grundkörper (R = H: $\Delta\Delta H_f^{MNDO}$ = 192 kJ/Mol[9]))

und die tert. Butyl-Derivate (R = $C(CH_3)_3$: $\Delta\Delta H_f^{MNDO}$ = 28 kJ/Mol[9]) läßt eine drastische Destabilisierung von Cyclobutadien durch raumerfüllende tert. Butyl-Substituenten erkennen. Bei den hier diskutierten Methyl-Modellverbindungen ergibt sich für das Cyclobutadien-Derivat eine ausgeglichenere MNDO-Ladungsverteilung:

(3.12)



Als MNDO-optimierte Strukturparameter resultieren (vgl. Tab. 3.2):



$\omega_1(C_4C_1/C_3C_2) = 0^\circ$

$\omega_2(C_5C_1/C_3C_6) = 0^\circ$ (3.13)

Diese "Rechteck"-Struktur ist in Einklang mit zahlreichen anderen Berechnungen wie[7,16,19,22]. Eine vieldiskutierte Röntgenstruktur-Analyse des Tetrakis(tert.butyl)-Derivats[23] ergibt allerdings ausgeglichenere Bindungslängen von 146 pm und 148 pm sowie - vermutlich sterisch bedingt - Diederwinkel $\omega_1 = 7^\circ$ und $\omega_2 = 28^\circ$.

Ergebnisse der MNDO-open shell-Berechnungen

Die unerwartet enge Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und durch MNDO-closed shell-Berechnungen abgeschätzten Barrierenhöhen für die (Tetramethyl)Tetrahedran ⟶ Cyclobutadien-Umlagerung stimulierte entsprechende MNDO-open shell-Rechnungen entlang der eingangs spezifizierten Reaktionskoordinate α zwischen den isomeren

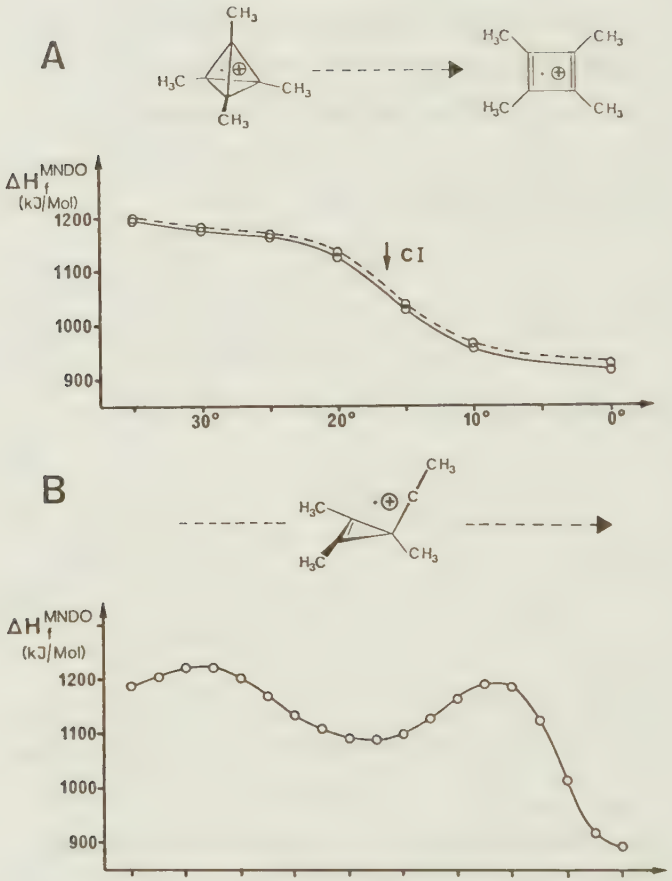
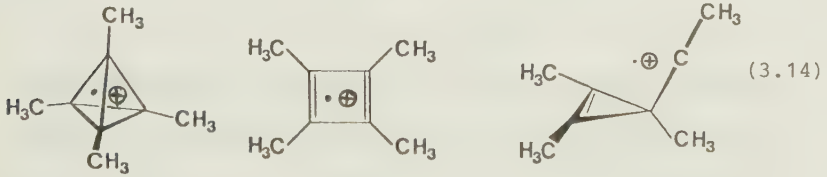


Abb. 3.4 MNDO-open shell-Schnitte entlang möglicher Tetramethyltetrahedran ⟶ Tetramethylcyclobutadien-Radikalkation-Reaktionskoordinaten: (A) direkter Übergang entlang α (... ohne CI, ___ mit CI, vgl. Text), (B) unter Berücksichtigung eines Cyclopropenyl-carben-Zwischenprodukts

$(Me)_4C_4^{\cdot\oplus}$-Radikalkationen (Abb. 3.4 und Tab. 3.3). Im Gegensatz zur MNDO-closed shell-Barriere zwischen den neutralen $(H_3C)_4C_4$-Isomeren (Abb. 3.3) fällt bei den zugehörigen Radikalkationen der Reaktionsweg entlang α monoton zum Endprodukt Tetramethylcyclobutadien-Radikalkation ab; bei Einschaltung der analog zum closed shell-Fall berechneten Konfigurationswechselwirkung (Abb. 3.4: —— mit CI) wird die Kurve lediglich um 5-10 kJ/Mol parallel verschoben. Der (positiv geladene) Tetrahedran-Ausgangszustand ist strukturell ein in Richtung der e(B)-Normalschwingung (3.8) verzerrter Tetraeder (Tab. 3.3: $\alpha = 35^{o}$); für den $(Me)_4C_4^{\cdot\oplus}$-Cyclobutadien-Endzustand wird wiederum eine Rechteck-Struktur berechnet (Tab. 3.3).

Die bislang vorgestellten MNDO-open shell-Ergebnisse suggerieren für die Einelektronen-Oxidation von Tetrakis(tert.-butyl)tetrahedran und von Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien die Bildung des gleichen Radikalkations mit planarer Struktur. Ein Vergleich der MNDO-Bildungsenthalpien

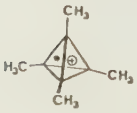
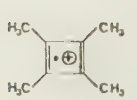


(3.14)

ΔH_f^{MNDO}: (1200) 922 1117 (kJ/Mol)

ergibt für das als weiteres mögliches Zwischenprodukt zu diskutierende Cyclopropenylcarben-Radikalkation einen dazwischen liegenden Wert. Die MNDO-open shell-optimierte Struktur und Ladungsverteilung liegen im Erwartungsbereich

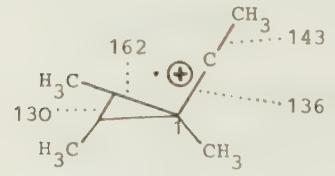
Tab. 3.3 MNDO-Bildungsenthalpien einschließlich CI-Korrektur sowie Strukturänderungen für den Übergang zwischen den Radikalkationen von Tetramethyltetrahedran und Tetramethylcyclobutadien längs der Reaktionskoordinate α (3.7)

$(H_3C)_4C_4$: α		ΔH_f^{MNDO}	ΔCI	$\overline{C_1C_4}$	$\overline{C_1C_3}$	ω(41/32)[a]	ω(24/13)
		(kJ/Mol)		(pm)		(°)	
	35°	1200.1	-4.8	159	150	65.8	75.0
	30°	1182.1	-6.7	151	150	66.4	66.4
	25°	1168.7	-5.8	146	146	57.7	57.6
	20°	1135.0	-10.6	147	148	49.4	49.0
	15°	1037.1	-9.6	146	148	39.2	38.8
	10°	964.5	-9.6	146	145	27.1	27.3
	5°	939.0	-	144	147	14.1	13.9
	0.1°	927.3	-12.6[b]	144	147	0.3	0.3

a) vgl. (3.7) b) optimierter Endzustand: ΔH_f^{MNDO} = 921.8 kJ/Mol, $\overline{C_1C_4}$ = 142 pm, $\overline{C_1C_3}$ = 150 pm

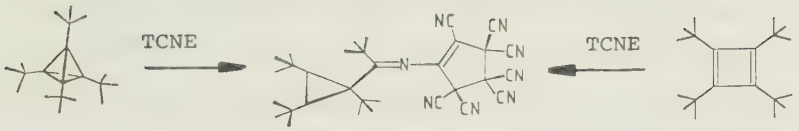
und wären im Einklang mit der Annahme eines Radikalkations als Zwischenstufe in der experimentell aufgeklärten Tetracyanethen-Addition:[24)]

q_μ^{MNDO}: (3.15)



$C_1\overline{C}CH_3$ = 180°

H: 0.04...0.09



(3.16)

Vor allem sei auf die starke Positivierung des Carben-Zentrums in der MNDO-Ladungsverteilung (3.15) hingewiesen, welche die aufgefundene TCNE$^{\cdot\ominus}$-Addition über den Cyan-Stickstoff mit hoher $e^{\ominus}$-Dichte zwanglos verstehen ließe. Das Stabilitätsdefizit des Tetramethyl-cyclopropenylcarben-Radikalkations relativ zum Cyclobutadien-Isomeren könnte z.B. durch die verminderte sterische Abstoßung der tert. Butyl-Gruppen überkompensiert werden. Entlang des zusätzlich berechneten Reaktionsweges (Abb. 3.4:B), der analog zum closed shell-Fall erhalten wurde, wird die Barriere vom tetramethylierten Tetrahedran-Radikalkation zum Cyclopropenylcarben-Isomeren zu nur $\Delta H_f^{MNDO} \sim 20$ kJ/Mol abgeschätzt. Andererseits läßt die relativ hohe Barriere zum Cyclobutadien-Radikalkation $\Delta H_f^{MNDO} \leq 100$ kJ/Mol, die wegen des prohibitiven Rechenaufwands für eine vollständige Optimierung aller Übergangsstrukturen nur als oberer Grenzwert erhalten wurde, die Möglichkeit offen, daß eine Cyclopropenylcarben-Radikalkation-Zwischenstufe unter besonderen Meßbedingungen z.B. durch ESR oder cyclische Voltammetrie nachweisbar sein könnte.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die MNDO-open shell-Rechnungen mit den ESR/ENDOR-Befunden[8] in Einklang stehen: Das gemeinsame Radikalkation der Einelektronen-Oxidation von Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran und von Tetrakis(tert.-butyl)cyclobutadien zeigt Signale von 4 äquivalenten

$^{(13)}$C-Zentren. Die entstehende Spezies $(C(C(CH_3)_3)_4)^{\cdot\oplus}$ ist - wie die begrenzte Nachweisbarkeit bis nur -30° belegt - reaktiv und weitere Untersuchungen wie[24] ihrer Folgereaktionen sind wünschenswert.

Anhang: Herstellung der Radikalproben

Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran: Es wurden Proben der nach [4] hergestellten, luftstabilen Substanz eingesetzt.

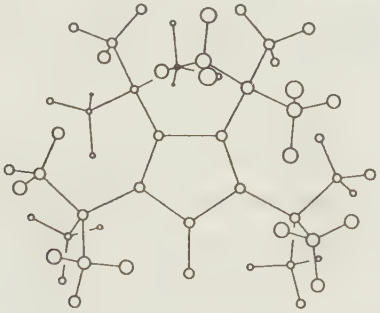
Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien: Meßproben wurden jeweils durch 1/2 h Erhitzen von Tetrakis(tert.butyl)tetrahedran[4] auf 135° in evakuierten und zugeschmolzenen Kapillarröhrchen gewonnen und innerhalb der ESR/ENDOR-Probenröhrchen unter N_2 zertrümmert.

Erzeugung der Radikalkationen: Zweischenkelige, mit Substanz sowie $AlCl_3$ beschickte ESR-Probenröhrchen werden abgeschmolzen und an einer HV-Apparatur evakuiert. Nach mehrfachem Umsublimieren des $AlCl_3$ unter jeweiligem Abschmelzen des rückstandhaltigen Rohrteils wird über $AlCl_3$ getrocknetes CH_2Cl_2 einkondensiert und das ESR-Probenröhrchen abgeschmolzen. Das feste CH_2Cl_2 wird in einem Kältebad von -70° aufgetaut, die Komponenten werden durch Neigen des Probenröhrchens bei -70° vereinigt.

3.2 Einelektronen-Redoxreaktionen sterisch umhüllter Cyclopentadienone

3.2.1 Ausgangspunkte

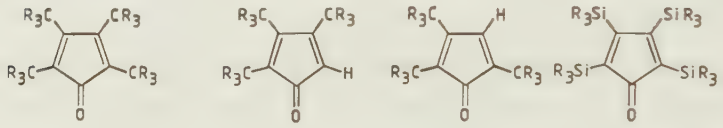
Tetrakis(tert.butyl)cyclopentadienon[3,25], Start-Verbindung für die photochemische CO-Eliminierung zum Tetrahedran-C_4-Cluster[4,26], ist als sterisch umhülltes π-System selbst von Interesse. Die dichte Packung im tert. Butyl-"Kragen" läßt sich nach versuchsweiser manueller Minimisierung der H...H-Abstände computergraphisch veranschaulichen:



(3.17)

Eine zur Zeit von E. Schmidt (Universität Essen) durchgeführte Röntgenstrukturbestimmung[27] ergibt als vorläufiges Resultat, daß das Ringgerüst und insbesondere die zu den tert. Butylgruppen führenden C-C-Bindungen infolge sterischer Überbeanspruchung teils beträchtlich aus der Ebene abgeknickt sind. Allgemein zeigen sterisch umhüllte π-Systeme häufig unerwartete Eigenschaften: Als Beispiel sei angeführt, daß Tetrakis(trimethylsilylmethyl)-Substitution von Ethen sowie in den 1,2,4,5-Positionen von Benzol zu tetraederartigen Molekülen führt, die vergleichbare und

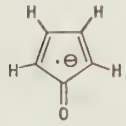
unerwartet niedrige 1. Ionisierungsenergien von ~7.1 eV aufweisen und auch in Lösung zu bei Raumtemperatur "persistenten" Radikalkationen oxidiert werden können.[10] Auch Cyclopentadienon, das zunächst in Matrix isoliert[28] und dessen PE-Spektrum nach Pyrolyse von o-Phenylen-sulfit im strömenden System registriert wurde[29], läßt sich durch sterische Umhüllung stabilisieren. Hier soll über PE- und ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Prof. G. Maier, Universität Gießen, an folgenden Cyclopentadienon-Derivaten berichtet werden:



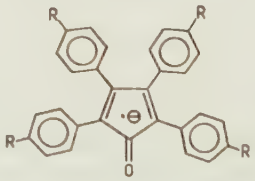
(3.18)

(R = CH_3)

Radikalanionen von Cyclopentadienon[30] und seinen Tetraphenyl-Derivaten[31] konnten bereits erzeugt und ESR-spektroskopisch charakterisiert werden:



a_H(mT):
0.525
0.295



(3.19)

(R = H,CH_3,OCH_3,Hal)

Das Cyclopentadienon-Radikalanion ist kurzlebig und nur in einem Strömungssystem nachweisbar.[30] Radikalkationen von Cyclopentadienon-Derivaten sind bislang unbekannt.

3.2.2 PE-Spektren

Die kaum strukturierten PE-Spektren des tetra(tert.butyl)- sowie des tetra(trimethylsilyl)-substituierten Cyclopentadienons werden als repräsentative Beispiele vorgestellt (Abb. 3.5), die Ionisierungsenergien finden sich in Tab. 3.4 zusammen mit denen einiger Vergleichsverbindungen aufgelistet.

Bei der PE-Spektrenzuordnung von Verbindungen mit mehr als etwa 20 Valenzelektronen ist es vorteilhaft, sich zunächst anhand nützlicher empirischer Regeln[32] einen Überblick über Anzahl und Art der Ionisierungen zu verschaffen: Für tri- und tetra(tert.butyl)-Cyclopentadienone, $C_{17}H_{28}O$ und $C_{21}H_{36}O$, sind nach der Abzählformel $(np + 1s_H)/2$ im He(I)-Meßbereich 33 bzw. 41 Ionisierungen zu erwarten. Hiervon überlappen jeweils 2 pro Methylgruppe, d.h. insgesamt 18 bzw. 24, zu dem Ionisationshügel zwischen 13 und 16 eV (Abb. 3.5). Für Cyclopentadienon wurden die 3 niedrigsten Radikalkation-Zustände Ionisierungen vom π_1-, n_O- und π_2-Typ zugeordnet[29] (Tab. 3.4). Einführung von tert. Butyl-Substituenten senkt IE_1 und IE_2 um jeweils etwa 0.5 eV (Tab. 3.4). Eine analoge Zuordnung erscheint auch für die beiden ersten Banden des Trimethylsilyl-Derivats sinnvoll; in dem sich anschließenden "Hügel" der σ_{SiC}-Ionisierungen zwischen 9.5 und 12 eV sollte sich auch zumindest eine der beiden restlichen π-Ionisierungen verbergen. Die σ_{CC}-Ionisierungen der tert. Butyl-Gruppen sind ab etwa 11 eV zu erwarten.

Die π-Zuordnung für den Radikalkation-Grundzustand läßt sich durch die ESR-Daten stützen (vgl. Abschnitte 3.2.3

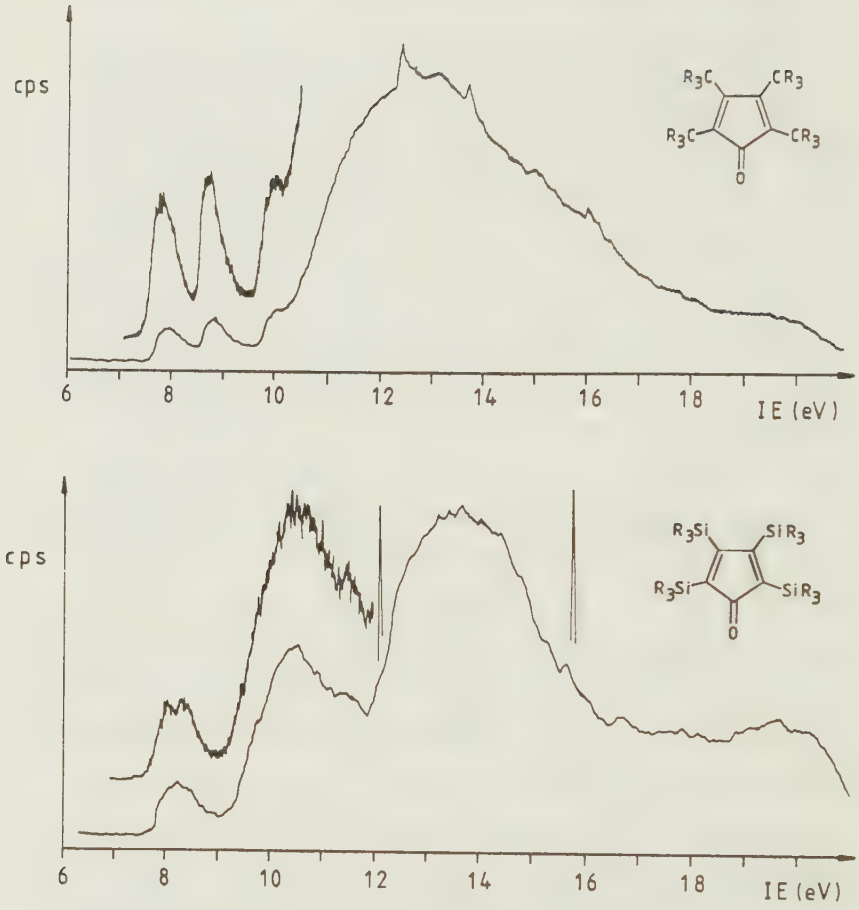


Abb. 3.5 He(I)-PE-Spektren von Tetrakis(tert.butyl)cyclopentadienon und Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon mit den Eichsignalen von Xe($^2P_{3/2}$; 12.13 eV) und Ar($^2P_{3/2}$; 15.76 eV)

und 3.2.4). Die Reihenfolge der zahlreichen höheren $M'^{\oplus}$-Zustände ist nicht ohne weiteres zu bestimmen, da selbst semiempirische Rechenverfahren an ihre Kapazitätsgrenzen

Tab. 3.4 Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^V (eV) von Cyclopentadienon und seinen Derivaten (R = CH_3)

	IE_1	IE_2	IE_3
H [29]	9.49	10.01	12.0
(CR_3): 2,5 [33]	8.50	9.15	
3,4 [33]	8.60	9.10	
2,3,4	7.94	8.68	(10.1)
2,3,5	8.05	8.79	
2,3,4,5	7.60	8.48	(9.8)
(SiR_3):			
2,3,4,5	8.08	(8.38)	

( ): überlappende Banden

stoßen und insbesondere für Moleküle mit C=O-Gruppen Koopmans-Korrelationen für geringe Differenzen ΔIE nicht eindeutig ausfallen. Aus den vorgenannten Gründen wurden daher lediglich MNDO-Berechnungen für Cyclopentadienon sowie für die Vergleichsverbindungen Formaldehyd und Acrolein durchgeführt. In (3.20) finden sich neben den Eigenwerten $-\varepsilon_J^{MNDO}$ auch die Differenzen ΔSCF zwischen der Gesamtenergie des Neutralmoleküls M (berechnet nach MNDO-closed shell) und den Energien der einzelnen Zustände des Kations $M^{\cdot\oplus}$ (berechnet nach MNDO-open shell-RHF; vgl. Kap. 6) angegeben:

(3.20)

M								
IE_n^V (eV)	9.49	10.10	12.0	10.10	10.92	13.7	10.88	14.5
$-\varepsilon_J^{MNDO}$	9.71	10.78	11.60	10.69	10.83	14.21	11.40	14.19
ΔSCF	9.37	9.95	11.35	10.35	9.98	13.65	10.61	13.67
Zustand	$^2A_2$	$^2B_2$	$^2B_1$	$^2A''$	$^2A'$	$^2A''$	$^2B_2$	$^2B_1$
Zit.		29)			34)			34)

Die Korrelationen führen zu folgenden Standardabweichungen SE:

(3.21)

$$IE_n^V = -0.914 + 1.060\ (-\varepsilon_J^{MNDO}) \quad ; SE = 0.45$$

$$IE_n^V = -0.397 + 1.067\ \Delta SCF^{MNDO} \quad ; SE = 0.295$$

Wie ersichtlich sinkt die Standard-Abweichung bei Verwendung der ΔSCF-Werte. Interessanterweise kehrt sich die Reihenfolge der beiden niedrigsten Kationzustände $^2A'$ und $^2A''$ um. Die Zuordnung nach den ΔSCF-Werten erscheint sinnvoll, da die $n_O(^2A')$-Ionisierung von Acrolein bei kleineren Energien als bei Formaldehyd auftreten sollte. Auffällig ist weiterhin, daß für Cyclopentadienon und Acrolein beim Übergang von $-\varepsilon_J^{MNDO}$ zu ΔSCF die n_O-Ionisierung stärker als die π-Ionisierung abgesenkt und so zumindest für Cyclopentadienon eine bessere Übereinstimmung als innerhalb der Koopmans-Korrelation erzielt wird.

3.2.3 ESR- und ENDOR-Spektren

In Anbetracht der literaturbekannten Cyclopentadienon-Radikalanionen (3.19) konnte erwartet werden, daß auch die hier untersuchten tert. Butyl- und Trimethylsilyl-Derivate Einelektronen-Reduktionen eingehen. Ihre vertikalen ersten

Ionisierungsenergien nahe oder unter 8 eV veranlaßten darüber hinaus Versuche, die zugehörigen Radikalkationen mit dem System $AlCl_3/CH_2Cl_2$ oder anderen sauerstofffreien Oxidationsmitteln zu erzeugen.

Die Einelektronen-Reduktionen mit K/THF und/oder DME, gegebenenfalls unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6, sowie die Oxidationen mit $SbCl_5/CH_2Cl_2$ wurden jeweils in evakuierten und abgeschmolzenen Probenröhrchen bei -70° vorgenommen. Die erzeugten Radikalionen sind im Temperaturbereich zwischen 210 und 250 K hinreichend beständig, um ESR- und ENDOR-Spektren zu registrieren. Die in Tab. 3.5 zusammengefaßten Daten zeigen, daß Radikalanionen von allen Cyclopentadienon-Derivaten, Radikalkationen nur von solchen mit tert. Butyl-Substituenten neben der CO-Gruppe erhalten werden konnten.

Tetrakis(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalanion

Unmittelbar nach Kontakt mit dem Kalium-Spiegel bei 200 K (vgl. Exp. Teil) ist eine intensive S-förmige ESR-Einzelbande erkennbar. Der g-Faktor von 2.0035 fällt in den Bereich bekannter Cyclopentadienon-Radikalanionen. Durch Verdünnen und Erhöhung der Temperatur auf etwa 240 K wird eine teilweise Auflösung erzielt (Abb. 3.6:A). Aus der sägezahnähnlichen Kontur ist eine Kopplungskonstante von 0.058 mT ablesbar. Unklar bleibt die Zahl der diese Kopplung verursachenden Kerne: Die Simulationen (Abb. 3.6:B) belegen, daß vermutlich Kernzahlen von 6 oder 12, nicht aber von 18 oder 36 in Betracht kommen, welche für eine behinderte Rotation der tert. Butyl-Gruppen sprechen.[35,36] Das ^1H-ENDOR-Spektrum enthält neben einer Kopplung von 0.059 mT weitere Signale von möglicherweise sehr kleinen Kopplungen

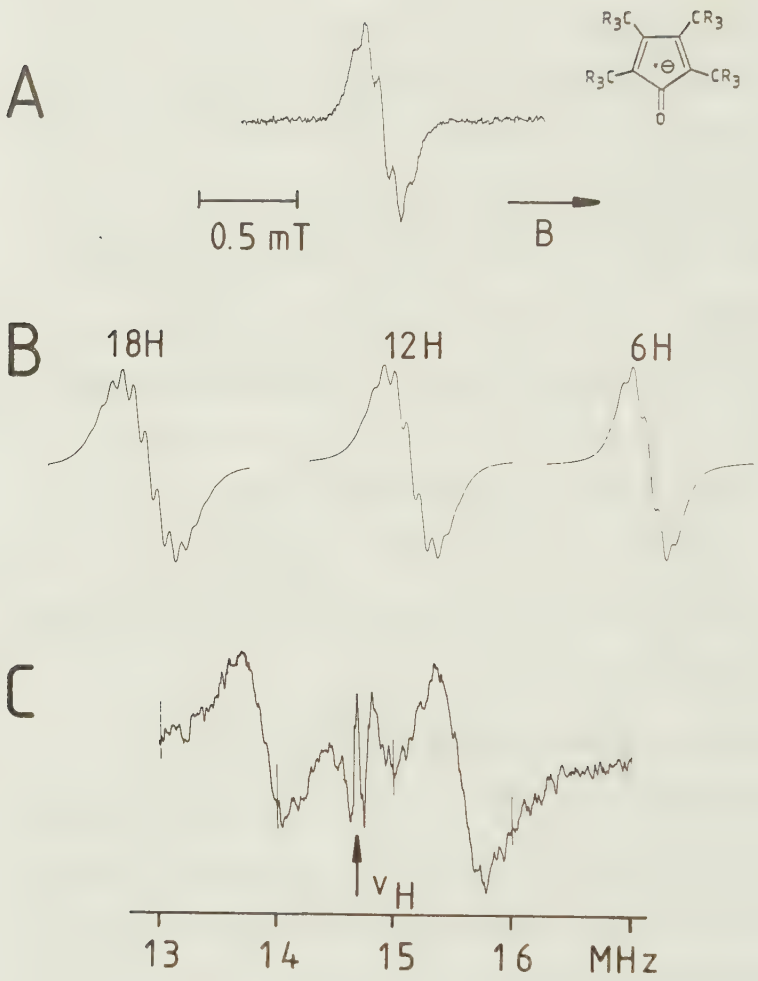


Abb. 3.6 ESR-Spektrum (A) mit Simulationen für drei verschiedene Kernzahlen (B: 18H, 12H und 6H; vgl. Text) von Tetrakis(tert butyl)cyclopentadienon-Radikalanion bei 240 K sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (C)

im Spektrenzentrum (Abb. 3.6:C).

Tetrakis(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalkation

Beim Auftauen der eingefrorenen Komponenten Substanz, $SbCl_5$ und CH_2Cl_2 tritt zunächst Blaugrün-, dann Braunfärbung auf. Bei 200 K ist anfangs nur eine S-förmige ESR-Kontur erkennbar. Nach mehrfacher Verdünnung läßt sich bei 250 K ein aufgelöstes ESR-Spektrum registrieren (Abb. 3.7:A), dessen Gesamtbreite nur rund 1 mT beträgt. Das Signalmuster kann durch 2 Gruppen zu je 18 äquivalenten Protonen mit Kopplungen von 0.061 mT und 0.013 mT simuliert werden (Abb. 3.7:B). Nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur ist die Signalintensität der Probe unverändert vorhanden, erst nach einem Tag kann kein Signal mehr nachgewiesen werden. Das bei 205 K aufgenommene ENDOR-Spektrum (Abb. 3.7:C) liefert eine möglicherweise auf die Temperaturdifferenz zurückgehende kleinere Kopplung von 0.042 mT; für weitere Kopplungen finden sich keine Anzeichen.

2,3,5-Tris(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalanion

Das bei 210 K aufgenommene ESR-Spektrum (Abb. 3.8:A; unverstärktes Spektrum mit zusätzlicher 10facher Verstärkung) zeigt die Dublettkopplung des Protons in 4-Stellung von 0.496 mT. Aus der Signalbreite läßt sich keine sichere Auskunft über die Kernzahlen weiterer unaufgelöster Kopplungen entnehmen. Im 10fach verstärkten Spektrum wird eine Satellitenkopplung von 0.3 mT erkennbar, deren Intensität etwa 1-2 % des Hauptsignals beträgt. Die Frage, ob 2 oder 4 koppelnde ^{13}C-Kerne mit annähernd äquivalenten Kopplungen vorliegen, läßt sich nicht sicher beantworten, desgleichen können weitere schwache Signale, die nur unsymmetrisch

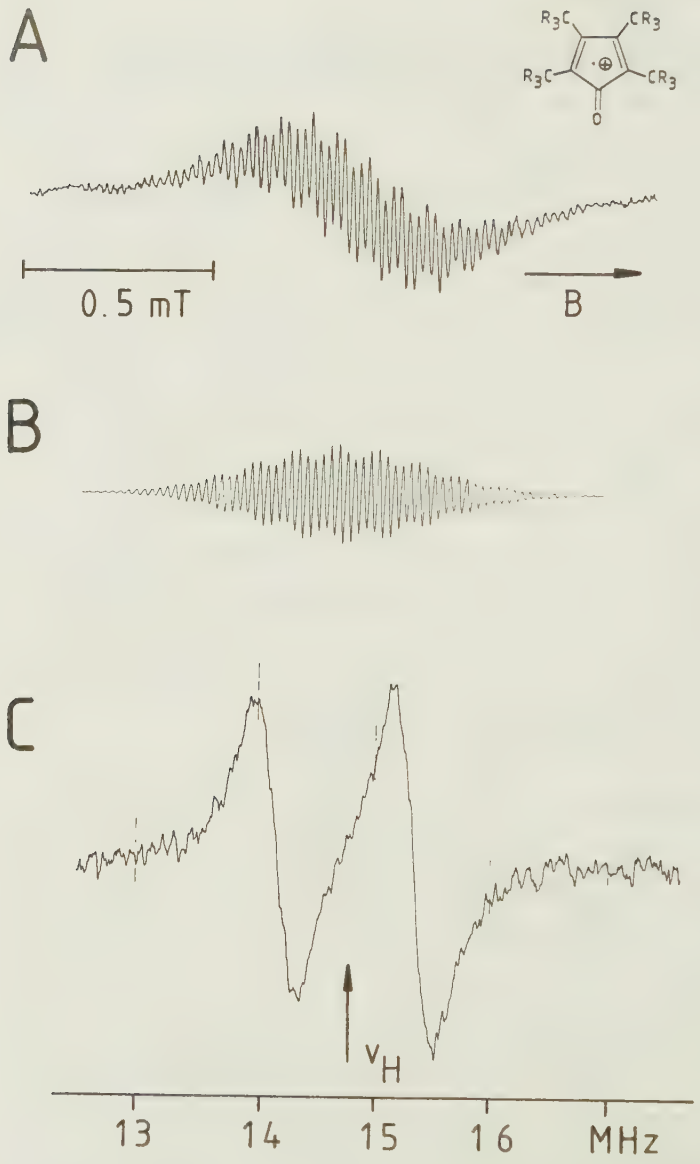


Abb. 3.7 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) von Tetrakis-(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalkation bei 250 K sowie ENDOR-Spektrum bei 205 K

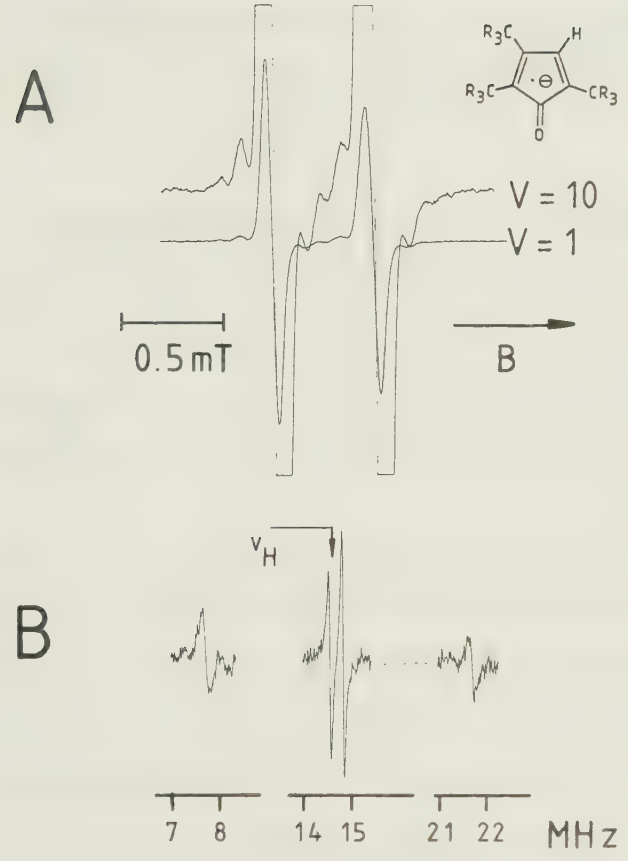


Abb. 3.8 ESR-Spektrum von 2,3,5-Tris(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalanion (V=1) mit zusätzlicher 10-facher Verstärkung (V=10) bei 210 K (A) sowie ENDOR-Spektrum bei 190 K (B)

auftreten, nicht zugeordnet werden. Das ENDOR-Spektrum bei 190 K (Abb. 3.8:B) reproduziert die ^{1}H-Kopplung des ESR-Spektrums (Tab. 3.5) und zeigt ein zusätzliches Linienpaar im Spektrenzentrum mit einer sehr kleinen Kopplungskonstante von 0.0096 mT.

2,3,5-Tris(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalkation

Bei 210 K kann ein ESR-Spektrum mäßiger Qualität registriert werden, das ein Einprotonen-Dublett mit 0.75 mT Kopplung zeigt.

2,3,4-Tris(tert.butyl)cyclopentadienon-Radikalanion

Das Radikalanion wird ebenfalls in DME/THF unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6 erzeugt. In dem nur in mäßiger Qualität registrierbaren ESR-Spektrum ist lediglich die Dublettkopplung des Ringprotons in 5-Stellung aufgelöst (Tab. 3.5). Der Wert des g-Faktors liegt im Erwartungsbereich.

Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon-Radikalanion

Dieses silicium-organische Radikalanion läßt sich ohne Zusatz von Kronenether erzeugen (Abb. 3.9:A). Sein ESR-Spektrum besteht aus einem breiten Einzelsignal sowie einem ^{29}Si-Satellitenpaar, dessen Intensität von rund 5 % zwei ^{29}Si-Positionen entspricht. Das bei derselben Meßtemperatur von 200 K aufgenommene ENDOR-Spektrum (Abb. 3.9:C) liefert zwei ^{1}H-Kopplungen: Für das um 14.7 MHz zentrierte Linienpaar ergibt sich eine Kopplungskonstante von 0.023 mT, eine weitere Kopplung < 0.01 mT ist in der Kontur der unaufgelösten Einzelbande im Zentrum angedeutet. Die Bandenkontur der ESR-Spektrums (Abb. 3.9:A) läßt sich bei Annahme von 18 Wasserstoffen mit 0.023 mT Kopplungskonstante sowie mit einer ^{29}Si-Kopplung von 0.42 mT für 2 Si-Positionen mit 4.7 % natürlicher Häufigkeit simulieren (Abb. 3.9:B).

Weitere Oxidationsversuche

Alle Umsetzungen der tert. Butyl-Cyclopentadienone mit

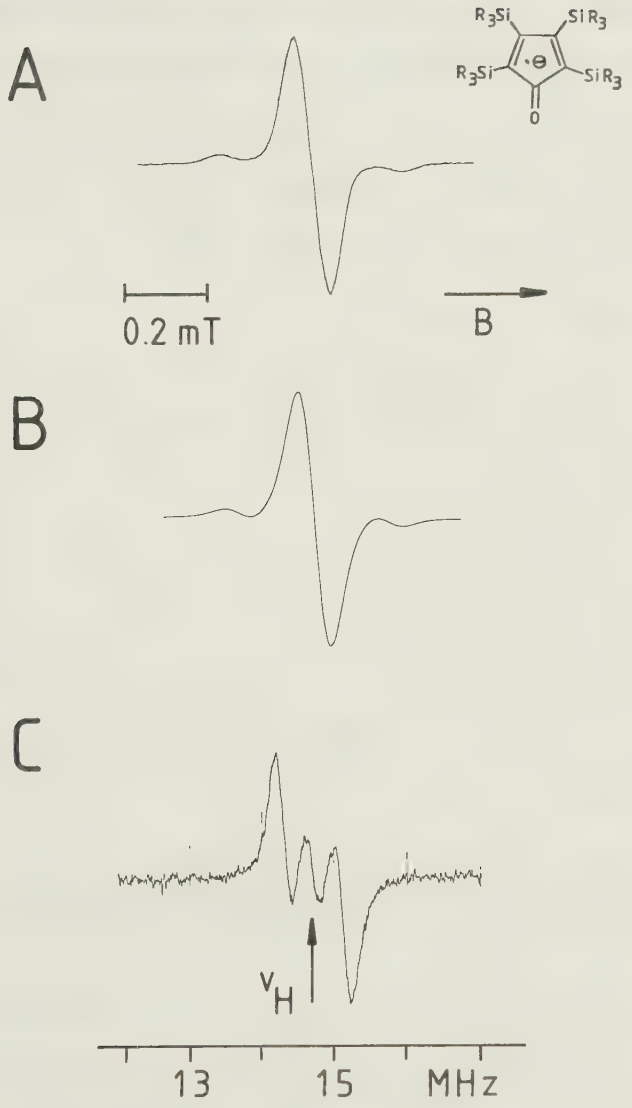


Abb. 3.9 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) von Tetrakis-(trimethylsilyl)cyclopentadienon-Radikalanion bei 200 K sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (C)

$AlCl_3/CH_2Cl_2$ lieferten trotz deren erster Ionisierungsenergien $IE_1 \leq 8$ eV (Tab. 3.4) unter den Meßbedingungen keine ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalkationen. Das Trimethylsilyl-Derivat bildet ein Radikal, bei dem es sich aufgrund der auftretenden großen Kopplungen von $\sim$0.5 mT nur um ein Zerfallsprodukt handeln kann:

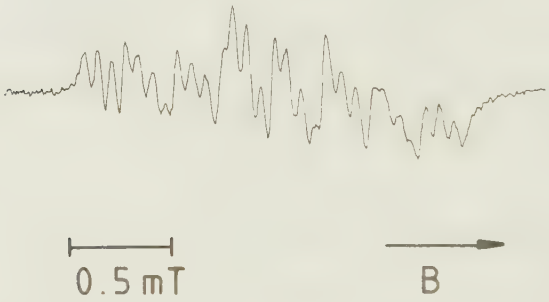


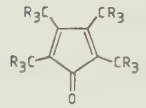
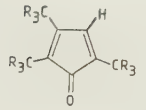
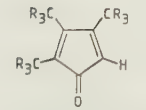
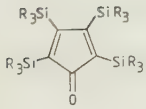
Abb. 3.10 ESR-Spektrum des radikalischen Zerfallsprodukts aus der $AlCl_3/CH_2Cl_2$-Oxidation von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon bei 230 K

$SbCl_5/CH_2Cl_2$ eignet sich - wie vorstehend beschrieben - nur zur Erzeugung von Cyclopentadienon-Radikalkationen mit tert. Butyl-Gruppen in 2,5-Stellung, die Derivate mit α-Wasserstoffen lieferten bei Oxidation keine registrierbaren ESR-Spektren.
Tab. 3.5 stellt die ESR/ENDOR-Resultate für die nachfolgende Diskussion zusammen.

3.2.4 Interpretation der PES- und ESR/ENDOR-Meßergebnisse

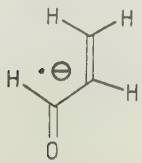
In die Diskussion der Meßergebnisse mit Hilfe des PAROP-HMO-Verfahrens (vgl. Abschnitt 6.3) sollen zusätzlich

Tab. 3.5 ESR- und ENDOR-Daten von Radikalionen tert.butyl- und trimethylsilyl-substituierter Cyclopentadienon-Derivate

$M^{\cdot\oplus/\ominus}$		a_X (mT) ESR	a_X (mT) ENDOR	g-Faktor
	$\cdot\ominus$	0.058 (6,12H?)	0.059	2.0035
	$\cdot\oplus$	0.061 (18H) 0.013 (18H) a)	0.042 b)	2.0028
	$\cdot\ominus$	0.496 (1H) 0.3 (2^{13}C?)	0.500 (1H) 0.0096 (27H?)	2.0038
	$\cdot\oplus$	0.75 (1H)		2.0041
	$\cdot\ominus$	0.19 (1H)		2.0035
	$\cdot\ominus$	0.42 (2^{29}Si)	0.023 (18H) 0.01 (18H)	2.0039

a) Meßtemperatur 250 K b) Meßtemperatur 200 K

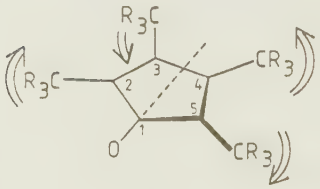
Cyclopentadienon[29,30] (vgl. (3.19) und Tab. 3.4), die Cyclopentadienone mit zwei tert. Butyl-Substituenten[33] (Tab. 3.4) sowie Acrolein[8] (3.20) einbezogen werden, dessen Radikalanion folgende Kopplungskonstanten aufweist:



$$a_H = \begin{matrix} 1.327 \\ 1.241 \\ 1.108 \\ 0.249 \end{matrix} \text{ (mT)}^{37)} \qquad (3.22)$$

(g = 2.0035)

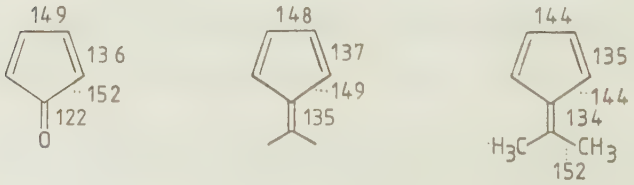
Bei den tri- und tetrasubstituierten Cyclopentadienonen - insbesondere bei Tetrakis(tert.butyl)cyclopentadienon (3.17) - ist zu berücksichtigen, daß infolge der sterischen Überfüllung die Substituenten wie auch die Ring-C-Atome, vor allem 3 und 4, aus der Ebene abgedrängt werden, da eine derartige Deformation die Abstände zwischen den einzelnen Methylgruppen (3.17) vergrößert (vgl. auch die unveröffentlichte Röntgenstruktur von E. Schmidt, Universität Essen):[27]



(3.23)

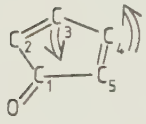
$(C_{2v} \longrightarrow C_2)$ $(\beta_{3,4} = \beta^{o}_{3,4} \cos \omega)$

Die Verdrillung um den Winkel ω kann - wie auch die Bindungsalternanz - in den PAROP-Parametern $\beta_{\mu\nu}$ berücksichtigt werden. Um Vergleichswerte für diese Störungen zu erhalten, wurden geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen für planare Cyclopentadienon- und Fulven-Gerüste durchgeführt und der bekannten Struktur von Dimethylfulven[38] gegenübergestellt (pm):



(3.24)

Wie ersichtlich wird in den MNDO-Rechnungen die Bindungsalternanz überbetont. Zusätzliche MNDO-Optimierung der Struktur bei vorgegebenem Diederwinkel ∢C=C-C=O liefert:

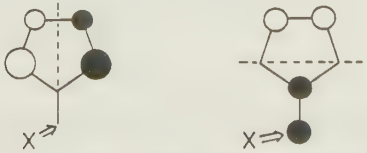


∢C=C-C=O	0^o	10^o	20^o	(3.25)
ΔH_f^{MNDO}	41	91	257	(kJ/Mol)
∢1234	0^o	24.36^o	44.75^o	
∢2345	0^o	31.67^o	57.31^o	

Nach den MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} kann man als oberste Grenze der Deformation ∢C=C-C=O etwa 10^o annehmen. Insbesondere die π-Überlappung $S^{\pi}_{3,4}$ ist dann bereits auf etwa 60-70 % reduziert.

In PAROP-HMO-Rechnungen müssen schließlich noch induktive Störungen eingeführt werden, da aus PE-Spektren von Fulven-Derivaten[39] beträchtliche "Reorganisations-Effekte" bekannt sind, die sich als Substituenteneinflüsse in der π-Knotenebene des Radikalkation-Grundzustands $\tilde{X}(^2A_2)$ äußern:

ψ : A_2 B_1



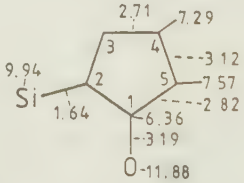
(3.26)

X =			(eV)
CH_2	8.55	9.54[39]	
$C(CH_3)_2$	8.08	8.75[39]	
O	9.49	12.0 [29]	

Auch im Falle des Cyclopentadienons wird die 1. Ionisierungsenergie trotz der π-Knotenebene durch die CO-Gruppe relativ zu Fulven erheblich erhöht.

Das PAROP-HMO-Programm (vgl. Abschnitt 6.3) verwendet den Fletcher/Powell-Algorithmus zu Bestimmung desjenigen HMO-Parametersatzes α_μ und $\beta_{\mu\nu}$, der experimentelle Ionisierungsenergien und/oder Kopplungskonstanten - berechnet nach $a_\mu = |Q|\, c^2_{J\mu}$ - mit der kleinsten Fehlerquadratsumme reproduziert. In zwei getrennten Läufen wurden jeweils die "ebenen" Systeme Acrolein, Cyclopentadienon und Tetrakis-(trimethylsilyl)cyclopentadienon sowie die tetra-, tri- und di(tert.butyl)-substituierten Cyclopentadienone zusammengefaßt. Das 2,5-Di(tert.butyl)cyclopentadienon konnte in keine der beiden Reihen einbezogen werden; möglicherweise treten bei einer derartigen Flankierung der CO-Gruppe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten besondere strukturelle Veränderungen ein.

Folgende PAROP-HMO-Parameter resultieren aus der Optimierung (alle α- und β-Werte in eV) für die erste Verbindungsreihe:



(3.27)

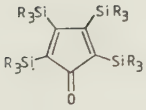
Zum Vergleich bzw. als Ausgangspunkt können dabei folgende Parameter betrachtet werden, welche die Fulven-Ionisierungen bereits hinreichend reproduzieren:

α = 6.85
β = 2.70

IE_n^V	IE_n^{PAROP} (eV)
8.55	8.52
9.54	9.55
12.1	12.56

(3.28)

Mit diesen Parametern werden für die Korrelation mit experimentell bestimmten Ionisierungsenergien $IE^{V}(\pi)$ (eV) und Kopplungskonstanten a_H (mT) von Cyclopentadienon, seinem Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat sowie Acrolein folgende PAROP-HMO-Werte erhalten:

M		ber.	exp.
	IE_1^{π}	9.53	9.49
	IE_2^{π}	12.04	12.0
	$a_{H,2}^{\ominus}$	0.294	0.295
	$a_{H,3}^{\oplus}$	0.525	0.525
	IE_1^{π}	8.08	8.08 (3.29)
	IE_2^{π}	9.24	(9.4)[a]
	IE_1^{π}	10.85	10.92[b]
	IE_2^{π}	13.69	13.70
	$a_{H,2}^{\ominus}$	0.95	1.11
	$a_{H,3}^{\ominus}$	0.22	0.25
	$a_{H,4}^{\ominus}$	1.25	1.28[c]

a) Schulter (vgl. Abb. 3.5)

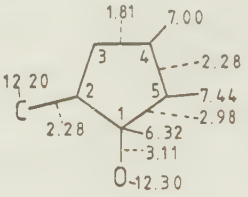
b) Zuordnung nach (3.20)

c) Mittelwert, Zuordnung fraglich

Das entwickelte PAROP-HMO-Programm ist, wie die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Daten (3.29) belegt, für den Vergleich äquivalenter Zustände chemisch verwandter Verbindungen brauchbar. Die zugrundeliegenden Parameter (3.27) lassen sich wie folgt diskutieren: Die Coulombparameter für C_2 und C_3 entsprechen einem positiven induktiven Effekt, der fast übertrieben groß erscheint. Die Resonanz-Parameter β_{12}, β_{23} und β_{34} spiegeln in etwa die

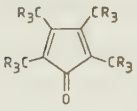
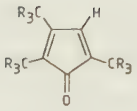
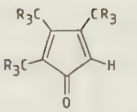
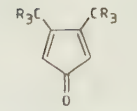
Alternanz der Bindungslängen wider.

Für die zweite Verbindungsreihe, die tert. Butyl-substituierten Cyclopentadienone, werden folgende PAROP-Parameter (eV) optimiert:



(3.30)

Sie liefern wiederum zufriedenstellend übereinstimmende Voraussagen von Molekül-"π"-Eigenschaften (IE: eV, a_H: mT):

M		ber.	exp.
	IE_1^π	7.70	7.60
	IE_2^π	9.67	(9.8) [a]
	IE_1^π	7.91	8.05
	$a_{H,4}^\ominus$	0.46	0.50
	$a_{H,4}^\oplus$	0.70	0.75
	IE_1^π	8.05	7.94
	$a_{H,5}^\ominus$	0.05	0.19
	IE_1^π	8.53	8.60

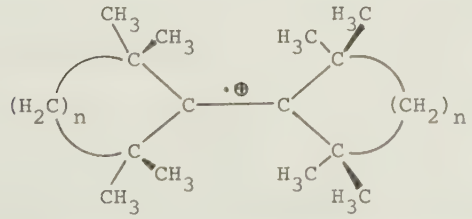
(3.31)

a) Schulter im PE-Spektrum (vgl. Abb. 3.5)

Im Vergleich der beiden Verbindungsreihen ergeben sich vor allem folgende Unterschiede: Die Resonanz-Parameter

β_{23} und insbesondere β_{34} sind für die tert. Butyl-Derivate (3.30) gegenüber den Werten in (3.27) signifikant verkleinert, so daß die experimentell beobachteten Unterschiede ohne entsprechende Vorgaben vom Programm geliefert werden.

Abschließend sei angemerkt, daß die PAROP-HMO-Parametrisierungen (3.27) und (3.30) nur als Versuche verstanden werden können, für die hier untersuchten und ansonsten keiner Rechenmethode zugänglichen "Riesen"-Systeme zumindest gewisse Trend-Aussagen zu erhalten. Die Interpretation der PES- und ESR/ENDOR-Meßdaten sterisch umhüllter Cyclopentadienone soll insbesondere anhand der noch nicht abgeschlossenen Röntgenstruktur-Untersuchungen von E. Schmidt, Universität Essen, fortgesetzt werden, welche unerwartet große Verzerrungen der Fünfring-Gerüste tert. Butyl-substituierter Cyclopentadienone aufzeigen. Weiterer Klärung bedürfen auch die durch Simulation der ESR-Spektren (vgl. Abb. 3.6-3.9) erschlossenen unvollständigen Kopplungen der tert. Butyl-Wasserstoffe (vgl. Tab. 3.5). Ausgehend von analogen Befunden an sterisch gehinderten Alken-Radikalkationen[35,36]



(3.32)

konnte kürzlich durch ^{13}C-Markierung gezeigt werden[36], daß sich hierfür ein dynamischer Effekt außerhalb der ESR-Zeitskala als Erklärung anbietet.

Literatur:

1. Vgl. z.B. R.W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976) oder K. Wade, Adv. Inorg Chem. Radiochem. 18, 1 (1976) und Lit. zit.
2. R. Gleiter, J. Chem. Soc. A (1970), 3174 und R.J. Gillespie, D.R. Shin und J.D. Tyrer, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977), 253
3. G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Int. Ed. 17, 520 (1978)
4. G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.D. Malsch und R. Matusch, Chem. Ber. 114, 3965 (1981)
5. G. Maier, S. Pfriem, K.D. Malsch, H.O. Kalinowski und K. Dehnike, Chem. Ber. 114, 3988 (1981)
6. E. Heilbronner, T.B. Jones, A. Krebs, G. Maier K.D. Malsch, J. Pocklington und A. Schmelzer, J. Am. Chem. Soc. 102, 564 (1980)
7. M.A. Fox, K.A. Campbell, S. Hünig, H. Berneth, G. Maier, K.A. Schneider und K.D. Malsch, J. Org. Chem. 47, 3408 (1982)
8. Vgl. H. Bock, B. Roth und G. Maier, Angew. Chem. 92, 213 (1980)
9. A. Schweig und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 101, 4742 (1979)
10. H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res. 15, 9 (1982) und Lit. zit.; insbesondere H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai: "Novel Radical Ions: Generation and Properties" in "Computational Methods in Chemistry" (Hrsg. J. Bargon), Plenum Publ. Corp., New York 1980, S. 103-132

11. Vgl. z.B. K. Scheffler und H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer-Verlag, Heidelberg 1970, S. 49 f.

12. Q.B. Broxterman, H. Hogeveen und P.M. Kok, Tetrahedron Lett. (1981), 173

13. R. Hulme und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc. (1960), 1120

14. R.M. Dessau, S. Shih und E.I. Heiba, J. Am. Chem. Soc. 92, 412 (1970)

15. Vgl. z.B. H. Bock, "Molekülzustände und Molekülorbitale", Angew. Chem. 89, 631 (1977); Int. Ed. 16, 613 (1977)

16. M.J.S. Dewar, Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975); vgl. auch M.C. Böhm und R. Gleiter, Tetrahedron Lett. (1978), 1179 und Lit. zit.

17. J.M. Schulman und T.J. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 96, 4739 (1974) und Lit. zit.

18. W. Hehre und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975)

19. H. Kollmar und V. Stämmler, J. Am. Chem. Soc. 99, 3583 (1977)

20. T. Bally und S. Masamune, Tetrahedron 36, 343 (1980) beschreiben Historie und gegenwärtigen Stand des Cyclobutadien-Problems, vgl. Lit. zit.

21. Vgl. A. Halevi, Angew. Chem. 88, 664 (1976); Int. Ed. 15, 593 (1976)

22. J. Buenker und S. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc. 91, 4342 (1969)

23. H. Irngartinger, N. Riegler, K.D. Malsch, K.A. Schneider und G. Maier, Angew. Chem. 92, 214 (1980); Int. Ed. 19, 211 (1980)

24. G. Maier, K.A. Schneider, K.D. Malsch, H. Irngartinger und A. Lenz, Angew. Chem. 94, 446 (1982); Int. Ed. 21, 437 (1982)

25. G. Maier und S. Pfriem, Angew. Chem. 90, 551 (1978); Int Ed. 17, 519 (1978)

26. G. Maier, H.W. Lage und H.P. Reissenauer, Angew. Chem. 93, 1010 (1981); Int. Ed. 20, 976 (1981)

27. Mündliche Mitt. E. Schmidt, Universität Essen

28. O.L. Chapman und C.L. McIntosh, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1971), 770

29. T. Koenig, M. Smith und W. Snell, J. Am. Chem. Soc. 99, 6663 (1977)

30. G.A. Russell, T. Takano und Y. Kosugi, J. Am. Chem. Soc. 101, 1491 (1979)

31. H. Kurreck und W. Broser, Z. Naturforsch. B24, 1199 (1969)

32. H. Bock und B. Solouki, Angew. Chem. 93, 425 (1981); Int. Ed. 20, 427 (1981)

33. W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, J. Am. Chem. Soc. 96, 279 (1974)

34. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, "Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules", Japan Scientific Societies Press, Tokyo 1980

35. F. Gerson, J. Lopez, A. Krebs und W. Krüger, Angew. Chem. 93, 106 (1981); Int. Ed. 20, 95 (1981)

36. H. Eierdanz und A. Berndt, Angew. Chem. 94, 716 (1982)

37. M. Simic, P. Neta und E. Hayon, J. Chem. Phys. 77, 2662 (1973)

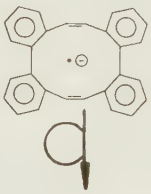
38. N. Norman und B. Post, Acta Cryst. 14, 503 (1961)

39. F. Brogli, P.A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, Angew. Chem. 85, 414 (1973); Int. Ed. 12, 422 (1973)

4. REDOX-REAKTIONEN UNGESÄTTIGTER π-SYSTEME

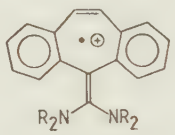
Die hier zusammengefaßten Untersuchungen an den Kohlenwasserstoff-Radikalionen

(4.1)



(4.2)

(4.3)



(4.4)

(4.1)

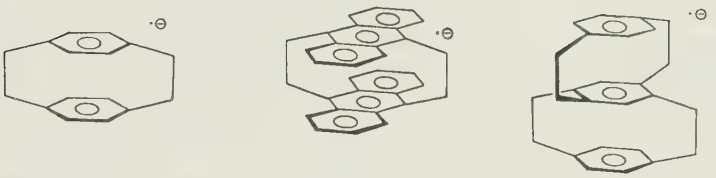
erfolgten in Zusammenarbeit mit Prof. Prinzbach (Universität Freiburg), Prof. Gleiter (Universität Heidelberg), Prof. Rabinowitz (Hebrew University Jerusalem) und Prof. Daub (Universität Regensburg). Gemeinsames Ziel war es, die komplizierten ESR-Spektren größerer Radikalionen mit Hilfe von ENDOR-Messungen und anschließender Simulation ausgehend von den so ermittelten Kopplungen zuzuordnen. Weitere Gesichtspunkte sind die Delokalisation in den Cyclophan-Systemen (4.1), Strukturänderungen bei Einelektronen-Reduktion von Tetrabenzocyclododecahexaen (4.2) sowie die Spinpopulation in den Pyren-Radikalionen (4.3) und dem Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven-Radikalkation (4.4).

4.1 Radikalionen von methylen-überbrückten Cyclophan-Systemen

Bei Radikalen, die durch Alkyl-Brücken verbundene Sechsring-π-Systeme enthalten, interessiert die Frage, ob das "freie Elektron" in nur einem Ring lokalisiert oder über alle räumlich benachbarten π-Systeme delokalisiert ist.

In der Literatur[1-4] werden folgende drei Fälle unterschieden:

I[1,2,4]: II[3]: III[4]:



(4.2)

Die ESR-Spektren der hier als Beispiele gewählten para-Cyclophan-Radikalanionen zeigen folgende Charakteristika:

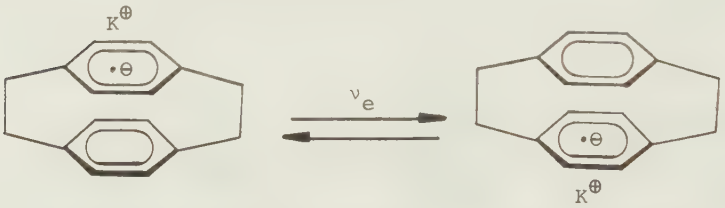
I: Für das [2.2]-Paracyclophan-Radikalanion in THF mit $K^{\oplus}$ als Gegenion wird eine Hyperfeinaufspaltung mit vier unterschiedlichen ^{1}H-Kopplungen sowie einer aufgelösten ^{39}K-Kopplung beobachtet, die auf die Bildung eines "externen" Ionenpaars hindeuten. In DME/HMPA-Mischungen treten nur zwei ^{1}H-Kopplungskonstanten für je 8 Protonen auf, entsprechend einer innerhalb der ESR-Zeitskala symmetrischen Ladungs- und Spinverteilung.[1] Ein analoger Wechsel von lokalisierter zu delokalisierter Spinverteilung tritt beim 1,4-Naphthalinophan-Radikalanion mit $K^{\oplus}$-Gegenion beim Übergang von THF zu 2-Methyl-THF auf.[2]

II: Im 9,10-Anthracenophan-Radikalanion wird ausschließlich die symmetrische Spinverteilung beobachtet.[3]

III: Im "Tripeldecker"-Cyclophan ist ein Übergangsfall realisiert, der zu einem ESR-Spektrum mit hohen Linienbreiten und unaufgelöster Feinstruktur führt.

Die ESR-Befunde werden durch die Bildung von Ionenpaaren erklärt, in denen das Gegen-Kation mit unterschiedlicher

Austauschfrequenz zwischen (äquivalenten) Positionen am Radikalanion wechselt, z.B.:[4,5]

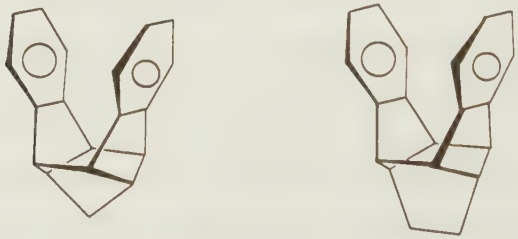


(4.3)

Der Wert der Austauschfrequenz ν_e bestimmt den Spektrenhabitus: Bei $\nu_e < 10^6$ sec^{-1} wird Asymmetrie der Kopplungen beobachtet; für 10^6 sec$^{-1} \leq \nu_e \leq 10^8$ sec^{-1} ist der Übergangsfall mit hohen Linienbreiten realisiert und für $\nu_e > 10^8$ sec^{-1} resultieren Kopplungskonstanten entsprechend einer symmetrischen Spinverteilung.[3]

Die hier untersuchten Verbindungen

(A) (B)



(4.4)

lassen sich als [2.2]-Orthocyclophane auffassen, jedoch könnte der - gegenüber den [2.2]-Paracyclophanen - auf etwa 300-350 pm vergrößerte halbkugelförmige Hohlraum ein Gegenion wie $K^{\oplus}$ mit dem Radius $r_{K^{\oplus}}$ = 133 pm aufnehmen. Radikalionen von (4.4A) und (4.4B) konnten durch K-Reduktion in THF oder DME/THF-Gemischen erzeugt werden, Oxidationsver-

versuche mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ blieben in beiden Fällen erfolglos. Aus (4.4A) war durch $SbCl_5/CH_2Cl_2$-Oxidation ein Radikalkation zugänglich. Die ESR/ENDOR-Spektren sind in den Abbildungen 4.1 bis 4.3 wiedergegeben, Tab. 4.1 faßt die erhaltenen Meßdaten zusammen.

Radikalanionen aus dem monomethylen-überbrückten [2.2]-Orthocyclophan-Derivat (4.4A)

Bei 5-10minütiger Einwirkung der in THF/DME 1:1 unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-Krone-6 gelösten Substanz auf einen K-Spiegel bei -70° bildet sich ein Radikalanion, dessen ESR-Spektrum (Abb. 4.1:A) aus 9 Signalen im Abstand von etwa 0.2 mT besteht. Die Form dieser Banden deutet auf mehrere unterschiedliche Kopplungen hin. Da ein ENDOR-Spektrum aufgrund zu geringer Stabilität des erzeugten Radikalanions nicht aufgenommen werden konnte, mußte versucht werden, mit probeweise gewählten Kopplungskonstanten (Tab. 4.1) eine näherungsweise Wiedergabe der Spektrenkontur zur erzielen (Abb. 4.1:B). Versuche, Lösungen mit der offenbar nicht persistenten Spezies aufzukonzentrieren, führten zur Bildung eines Folgeradikals. Sein ESR-Spektrum (Abb. 4.1:C), das als zusätzliches Signal das des solvatisierten Elektrons enthält, zeigt neben kleineren Kopplungen das Triplett eines Tripletts mit Kopplungskonstanten von etwa 0.8 und 0.3 mT.

Radikalanion aus dem di(methylen)-überbrückten [2.2]-Orthocyclophan-Derivat (4.4B)

Reduktion mit Kalium unter Kronenether-Zusatz liefert ein Radikalanion, dessen ESR-Spektrum (Abb. 4.2:A) besser aufgelöst ist als das von $(4.4A)^{\cdot\ominus}$. Bei vergleichbarer

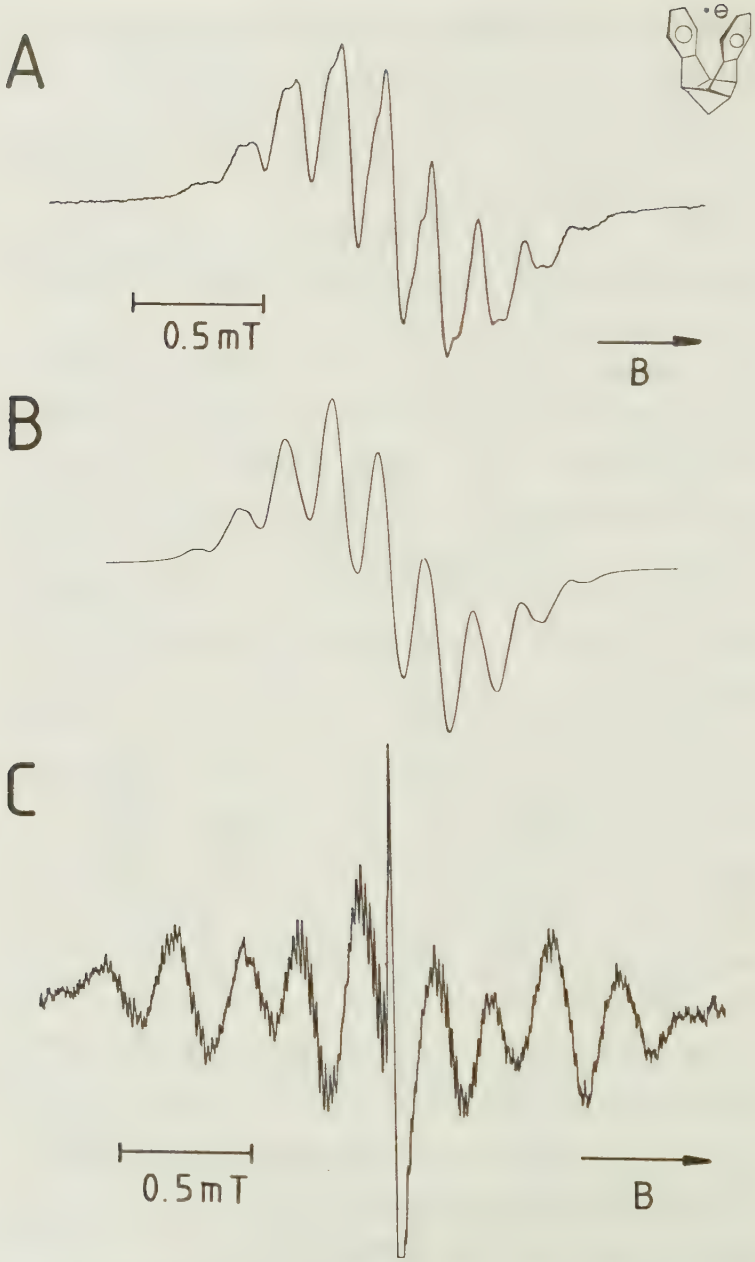


Abb. 4.1 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) des Radikalanions aus dem Orthocyclophan-Derivat (4.4A) sowie ESR-Spektrum eines Folgeradikals (C)

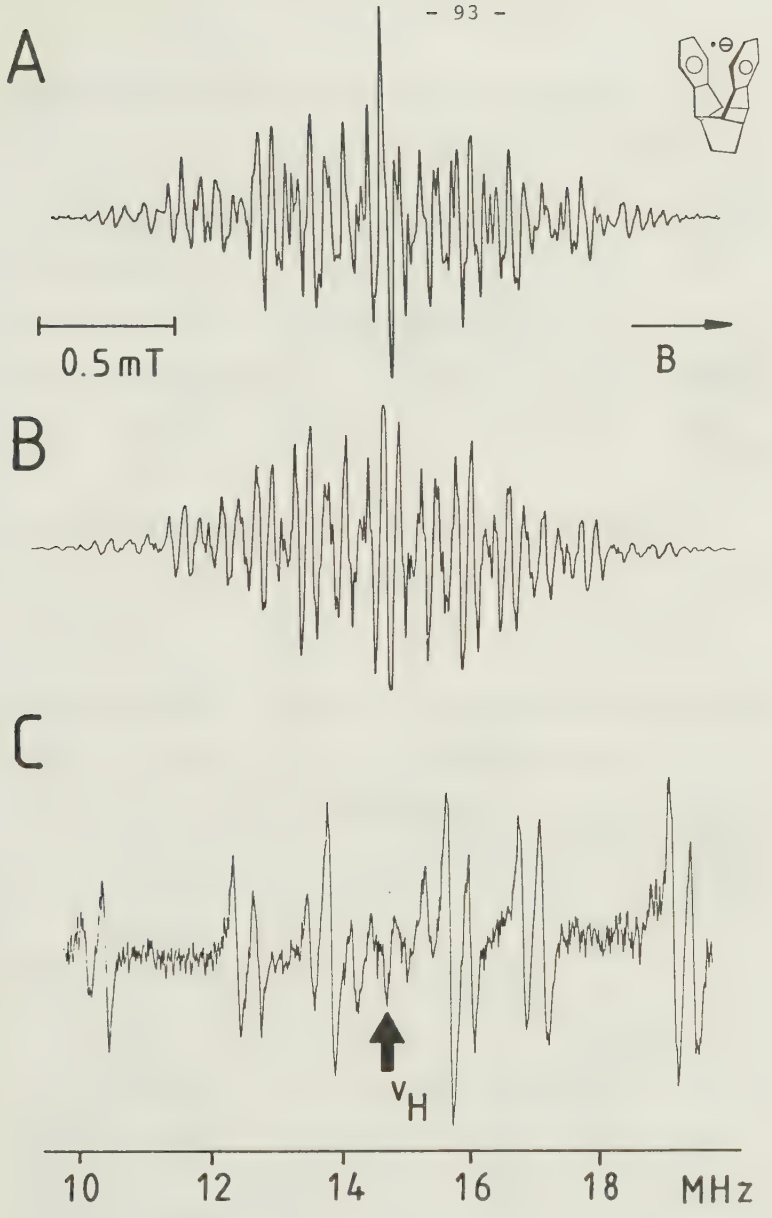


Abb. 4.2 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) des Radikalanions aus dem di(methylen)-überbrückten [2.2]-Orthocyclophan-Derivat (4.4B) bei 200 K. ENDOR-Spektrum bei 190 K (C)

Tab. 4.1 ESR/ENDOR-Daten der [2.2]-Orthocyclophan-Radikalionen

$M^{\cdot\oplus/\ominus}$	T	g-Faktor	Kopplungen (mT)
$\cdot\oplus$	190 K	2.0027	0.387 (4H)
		Linienbreite:	0.280 (4H)
		0.006	0.107 (4H)
			0.070 (2H)
			0.018 (2H)
$\cdot\ominus$	180 K	2.0034	ca. 0.22 (4H)
		Linienbreite:	0.19 (2H)
		0.05	0.13 (2H)
			0.045 (2H)
$\cdot\ominus$	200 K	2.0028	ESR:
		Linienbreite:	0.365 (2H)
		0.01	0.309 (4H)
			0.163 (4H)
			0.072 (2H)
			0.062 (2H)
			0.054 (2H)
	190 K		ENDOR:
			0.334 0.088
			0.313 0.065
			0.168 0.041
			0.142 0.014

Meßtemperatur konnte auch ein ENDOR-Spektrum (Abb. 4.2:C) aufgenommen werden. Trotzdem gelingt die näherungsweise Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 4.2:B) nur mit teilweise geänderten ENDOR-Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 4.1). Diese Tatsache wie auch eine geringfügige Asymmetrie des ESR-Spektrums (vgl. Abb. 4.2:A) könnte auf das Vorliegen eines zweiten Radikals in der Probe hindeuten; die ENDOR-Kopplungen ließen sich jedoch in einer zweiten Probenbereitung reproduzieren.

Radikalkation aus dem monomethylen-überbrückten [2.2]-Orthocyclophan-Derivat (4.4A)

Die Oxidation mit $SbCl_5/CH_2Cl_2$ gelingt nur bei besonders vorsichtiger Probenbereitung (vgl. Exp. Teil); insbesondere muß die Probe zur Vermeidung von Weiterreaktionen stets bei Temperaturen unter -70° gehalten werden. Das resultierende hochaufgelöste ESR-Spektrum (Abb. 4.3:A) konnte mit den in Tab. 4.1 angegebenen Kopplungen zufriedenstellend simuliert werden (Abb. 4.3:B).

Diskussion:

Eine eindeutige Zuordnung der ESR/ENDOR-Kopplumgskonstanten (Tab. 4.1) wird durch die Komplexität der vorliegenden Spektren erschwert und schließt daher eine vollständige Interpretation aus. Dennoch kann für die beiden Radikalanionen $(4.4A)^{\cdot\ominus}$ und $(4.4B)^{\cdot\ominus}$ eine asymmetrische Spinverteilung angenommen werden, so für $(4.4B)^{\cdot\ominus}$ anhand der Zahl der ENDOR-Kopplungen. Vorausgesetzt wird hierbei, daß jeweils nur eine Radikalspezies in den Proben vorliegt. Darüber hinaus deuten die Linienbreiten in den ESR-Spektren (Abb. 4.1 und 4.2) das Auftreten inter- oder

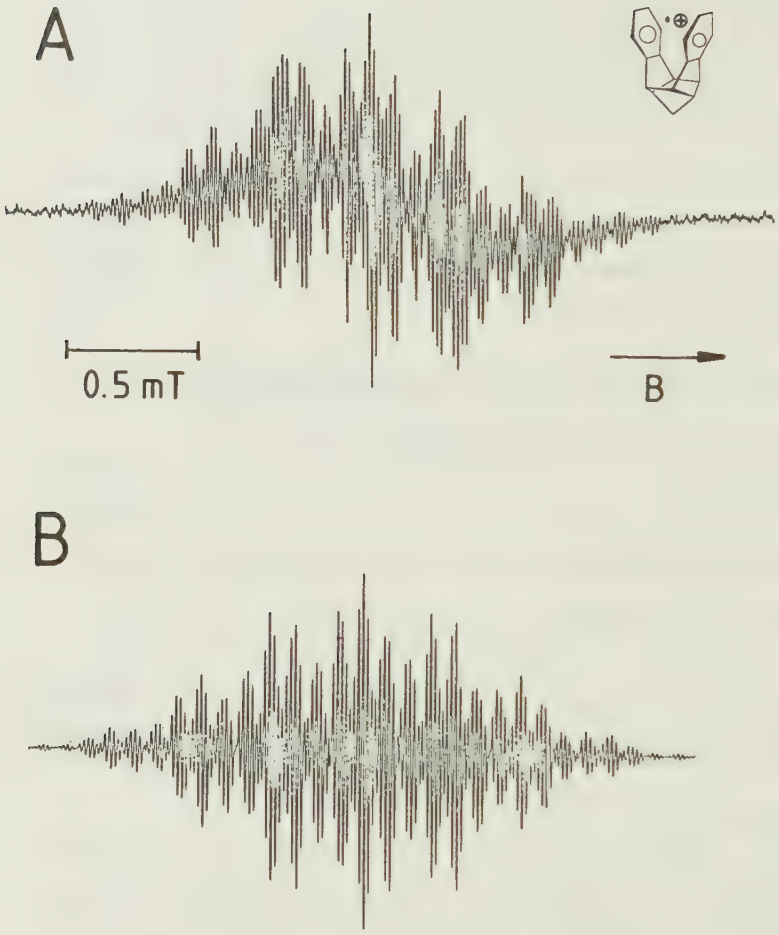
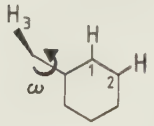


Abb. 4.3 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) des Radikalkations aus dem monomethylen-überbrückten [2.2]-Orthocyclophan-Derivat (4.4A) bei 190 K

intramolekularer Austauschprozesse an.

Das Radikalkation (4.4A)$^{\bullet\oplus}$ liefert demgegenüber ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum (Abb. 4.3), dessen Kopplungsmuster am besten unter der Annahme einer symmetrischen Spinverteilung interpretiert werden kann. Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen sowie der CH-Protonen sollten daher etwa die Hälfte der Beträge aufweisen, die nach folgender einfacher HMO/McLachlan-Abschätzung resultieren:



Parameter: $h_C = 0$ $h_{Me} = 3$

$k_{CC} = 1$ $k_{CMe} = 0.95$

$\lambda = 1.2$ (McLachlan)

(4.5)

$a_H^{Ring} = 2.5\ \rho_\mu^\pi$

$a_H^{Me} = 6.0\ \cos^2\omega\ \rho_\mu^\pi$

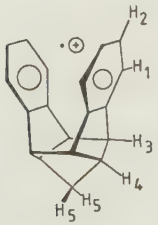
$\omega \sim 45^\circ$

$a_H(1) = (+)0.168$ mT

$a_H(2) = (-)0.530$ mT

$a_H(3) = (+)0.927$ mT

Der Vergleich mit den ESR-Daten (Tab. 4.1) legt somit folgende Zuordnung nahe:



$|a_1| = 0.107$ mT

$|a_2| = 0.280$ mT

$|a_3| = 0.387$ mT (4.6)

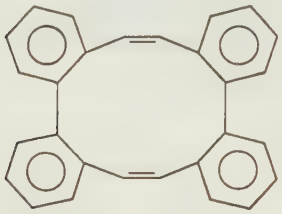
$|a_4| = 0.070$ mT

$|a_5| = 0.018$ mT

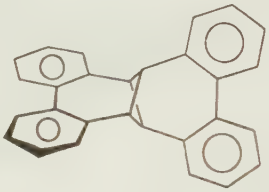
Über einen bevorzugten Ort des Gegenanions $SbCl_6^\ominus$, das mit über 470 pm Durchmesser[15] keinen Platz im Hohlraum zwischen den nahezu koplanaren Sechsring-π-Systemen hat, ist aus den Meßdaten keine Information entnehmbar.

4.2 Einelektronen-Reduktion von Tetrabenzocyclododecahexaen sowie eines valenzisomeren Cyclobutan-Derivats

Die bereits von Müllen und Huber[6] 1978 untersuchte Reduktion der beiden Titelverbindungen,



(A)



(B)

(4.7)

bei der die Bildung strukturveränderter Radikalanionen diskutiert wird, wurde mit dem Ziel wiederholt, gegebenenfalls aus ENDOR-Spektren zusätzliche Auskünfte zu gewinnen.

Radikalanion aus Tetrabenzocyclododecahexaen (4.7A)

Kalium-Reduktion unter Kronenether-Zusatz liefert ein Radikalanion, dessen hochaufgelöstes ESR-Spektrum ausgehend von den Literatur-Kopplungskonstanten befriedigend simuliert wird (Abb. 4.4:A und B; Tab. 4.2). Die erkennbare Asymmetrie des experimentellen ESR-Spektrums sowie eine zusätzliche beobachtete ENDOR-Kopplung (Abb. 4.4:C; Tab. 4.2) weisen auf die Anwesenheit eines weiteren Radikals in geringerer Konzentration hin. Dem Hauptprodukt der Reduktion wird die Struktur eines Cyclobutan-Derivats zugeschrieben[6], wobei die auftretenden Kernzahlen (Tab. 4.2) auf die Lokalisierung des Spins in einer der beiden Dihydrophenanthren-Molekülhälften hindeuten. Das gebildete Radikalanion ist vom Produkt der Reduktion von (4.7B) verschieden:[6]

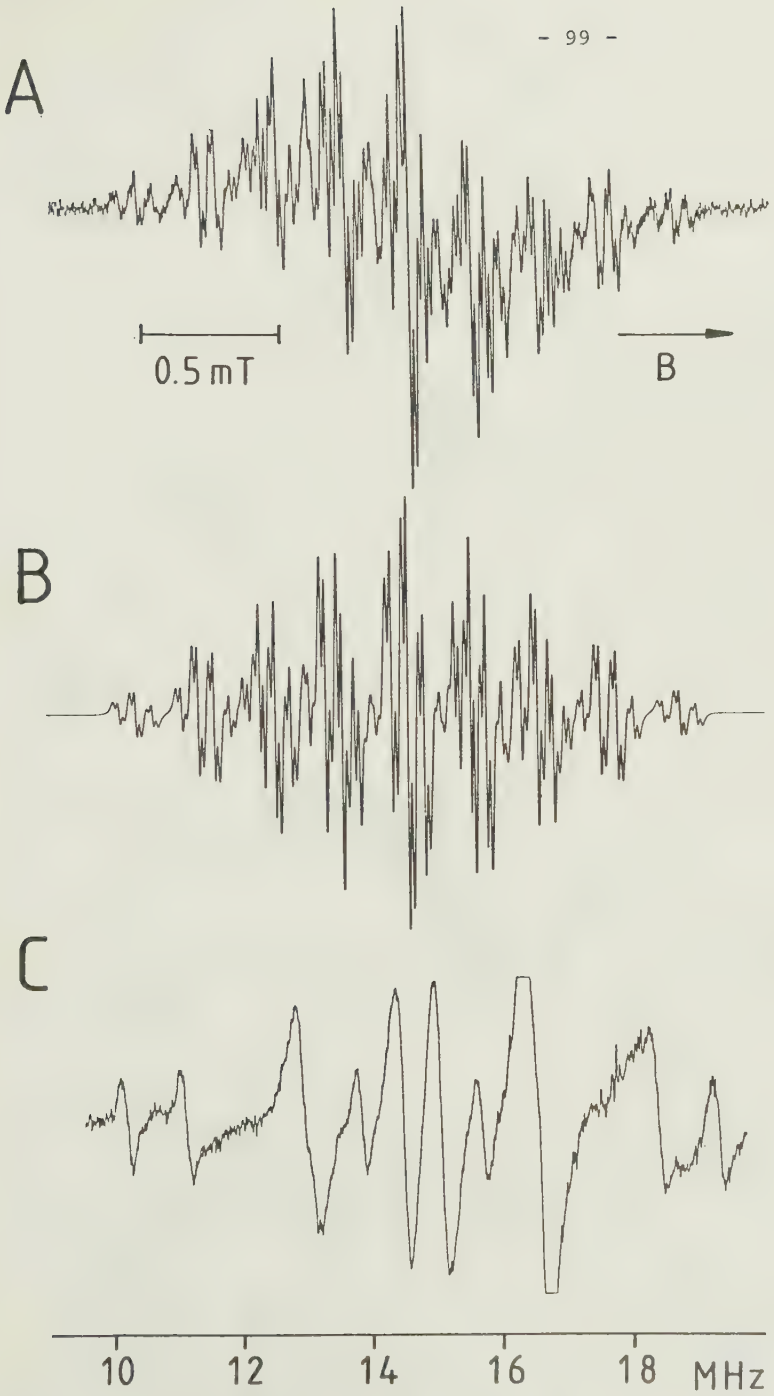
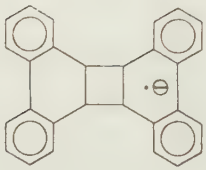


Abb. 4.4 ESR-Spektrun (A) mit Simulation (B) sowie ENDOR-Spektrum (C) des Radikalanions aus Tetrabenzocyclododecahexaen (4.7A)

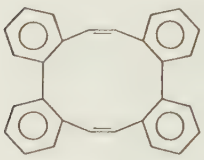
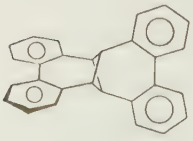


(4.8)

Einelektronen-Reduktion des valenzisomeren Cyclobutan-Derivats (4.7B)

Kalium-Reduktion unter Kronenether-Zusatz liefert ein von den Literaturangaben[6] abweichendes Signalmuster (Abb. 4.5:A), dessen Simulation (Abb. 4.5:B) mit abgelesenen Kopplungskonstanten (Tab. 4.2) nicht zufriedenstellt. Ein ENDOR-Spektrum konnte aufgrund unzureichender Stabilität nicht aufgenommen werden. Spekulationen zur Struktur sollen wegen der zahlreichen Isomerisierungsmöglichkeiten unterbleiben.

Tab. 4.2 ESR-Daten zur Einelektronen-Reduktion von Tetrabenzocyclododecahexaen sowie des Cyclobutan-Valenzisomeren

$M \xrightarrow{+e^{\ominus}} M^{\cdot\ominus}$	T	g-Faktor	Kopplungen (mT)	
	190 K	2.0024	ESR:	ENDOR:
			0.019 (2H)	0.021
			0.069 (2H)	0.066
			0.261 (2H)	0.129
			0.327 (2H)	0.260
			0.542 (2H)	0.327[a]
	180 K	2.0027	ESR:	Literatur:[6]
			0.031 (4H)	0.029 (8H)
			0.053 (2H)	0.146 (4H)
			0.141 (2H)	0.267 (4H)
			0.242 (2H)	
			0.260 (2H)	
			0.288 (2H)	

a) Kopplung von 0.542 mT nicht aufgenommen (Abb. 4.4:C)

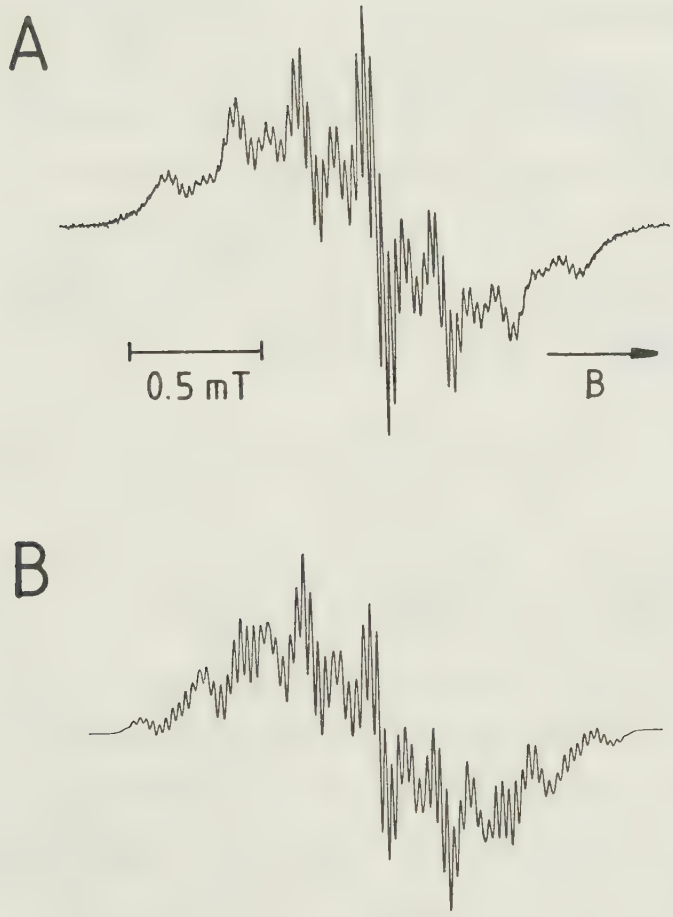


Abb. 4.5 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) des Radikalanions aus dem diphenylen-überbrückten Cyclobutan-Derivat (4.7B) bei 180 K

4.3 2,7-Di(tert.butyl)pyren: PE-Spektrum und Einelektronen-Redoxreaktionen

Seit den klassischen Arbeiten von F. Gerson[16] ist bekannt, daß Radikalkation und Radikalanion eines alternierenden π-Systems - entsprechend den Erwartungen aus einfachen Perimeter-Modellen[17] - gleichartige Spinpopulationen und daher im Habitus identische ESR-Spektren aufweisen. Daher war die Frage von Interesse, ob die Störung durch 2 tert. Butyl-Gruppen in 2,7-Stellung des Pyrens

(4.9)

bereits ausreicht, eine nennenswerte Abweichung von der wohletablierten Alternanz-Regel hervorzurufen.

Das PE-Spektrum von 2,7-Di(tert.butyl)pyren (Abb. 4.6) ist oberhalb 11 eV wegen zahlreicher überlappender Ionisierungsbanden wenig charakteristisch; die im niederenergetischen Bereich erkennbaren Maxima sind mit ihrer Zuordnung und im Vergleich mit denen von Pyren[7] in Tab. 4.3 aufgelistet. Die erste PES-Bande von 2,7-Di(tert.butyl)-pyren (vgl. Abb. 4.6 und Tab. 4.3) zeigt eine Schwingungsfeinstruktur, die mit $\tilde{\nu}^{\oplus} \sim 1400\ cm^{-1}$ einer aromatischen Ringschwingung entsprechen könnte. Im Bereich unterhalb von 10 eV werden analog zum PE-Spektrum des Grundkörpers Pyren[7] 5 Ionisierungen zugeordnet (Tab. 4.3). Diese Zuordnung läßt sich durch eine parametrisierte HMO-Rechnung (Kapitel 6.3) stützen: Ausgangspunkt sind die Parameter:

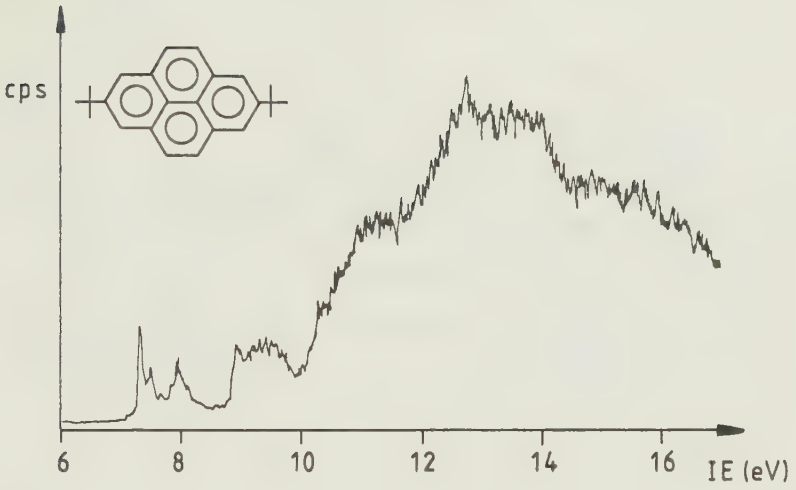


Abb. 4.6 PE-Spektrum von 2,7-Di(tert.butyl)pyren von 6 bis 17 eV

Tab. 4.3 PES-Ionisierungen im Bereich 7-11 eV für 2,7-Di-(tert.butyl)pyren und Pyren[7] mit Zuordnung anhand parametrisierter HMO-Rechnungen (vgl. Text)

M	IE_n^V:	1	2	3	4	5
		7.25	7.85	(8.8)	(9.2)	(9.4)
		7.41	8.26	9.00	9.29	9.96
	ε_J^{HMO}:	1	2	3	4	5
		7.29	7.91	8.86	8.90	9.56
	D_{2h}:	b_{3g}	b_{2g}	b_{1u}	a_u	b_{1u}
		7.29	8.52	8.86	9.56	9.84

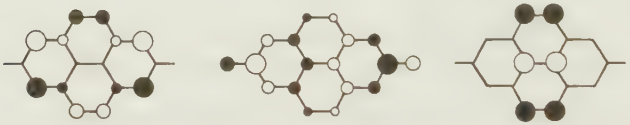
(überlappende Banden)

$$\alpha_C = 6.03\ eV \qquad \alpha_{tBu} = 10.87\ eV$$
$$\beta_{CC} = 2.83\ eV \qquad \beta_{C\text{-}tBu} = 2.30\ eV \qquad (4.10)$$

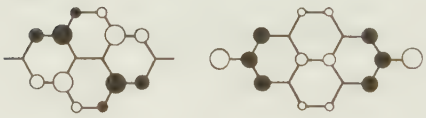
Die Parameter (4.10) sind auf beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ionisierungen (Tab. 4.3; vgl. Kap. 6.3) optimiert. α_C und β_{CC} fallen in den üblichen Rahmen, α_{tBu} entspricht in etwa der 1. Ionisierung von Isobutan (11.13 eV[18]), das als Modell der tert. Butyl-Gruppe dient. Für die Koopmans' Korrelation mit den berechneten Eigenwerten (Tab. 4.3) ergibt sich eine geringe Standardabweichung:

$$IE_n = 0.206 + 0.974\ \varepsilon_J^{HMO}\ ;\quad SE = 0.19 \qquad (4.11)$$

Die zugehörigen Molekülorbitale



$\pi_1(b_{3g})$ $\pi_2(b_{2g})$ $\pi_3(b_{1u})$ (4.12)



$\pi_4(a_u)$ $\pi_5(b_{1u})$

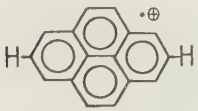
liefern als einfache Erklärung für die nahezu übereinstimmenden Ionisierungsenergien IE_1, IE_3 und IE_4(R=H)/IE_5(R=tBu) die Knotenebenen durch die Substitutionszentren. Die beiden Molekülorbitale der Symmetrierassen b_{2g} und b_{1u} zeigen in 2,7-Position etwa gleiche Koeffizientenquadrate (0.180 bzw. 0.213), die größere Verschiebung der b_{1u}-Ionisierung ($\Delta\varepsilon(b_{2g})$ = 0.41 eV, $\Delta\varepsilon(b_{1u})$ = 0.81 eV) erklärt sich aus der geringeren Differenz der Orbitalenergie zu derjenigen

der tieferliegenden tert. Butyl-Donor-Orbitale.

Die 1. Ionisierungsenergie von 7.25 eV läßt erwarten, daß 2,7-Di(tert.butyl)pyren mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ zu einem Radikalkation oxidiert werden kann. Die Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ führt zu einem Radikalkation, dessen ESR-Spektrum (Abb. 4.7:A) zufriedenstellend mit 4 Kopplungskonstanten simuliert werden kann (Abb. 4.7:B)

ESR:	a_H =	0.099	0.108	0.257	0.263 mT	(4.13)
		(2H)	(4H)	(4H)	(4H)	

Auch im ENDOR-Spektrum (Abb. 4.7:C) zeigen die beiden Paare von ENDOR-Linien, a_H = 0.107 mT und a_H = 0.264 mT, Anzeichen einer zusätzlichen Aufspaltung. Ein Vergleich mit den literaturbekannten[9] Kopplungen für das Pyren-Radikalkation



a_H = 0.118 (2H) 0.212 (4H) 0.538 mT (4H) (4.14)

suggeriert jedoch, daß im Di(tert.butyl)-Derivat - möglicherweise unter $AlCl_3$-Friedel/Crafts-Katalyse - eine Strukturänderung erfolgt sein muß: Insbesondere scheint, da die große Kopplung a_H = 0.538 mT (4.14) im di(tert.butyl)-substituierten Radikalkation (4.13) fehlt, das Pyren-π-System nicht mehr unverändert vorzuliegen.

Die Einelektronen-Reduktion mit Kalium führt zu einem bei Raumtemperatur beständigen Radikalanion. Aus seinem ESR-Spektrum (Abb. 4.8:A) lassen sich zwei ^1H-Kopplungen für je 4 Protonen sowie zwei ^{13}C-Satellitenkopplungen für je

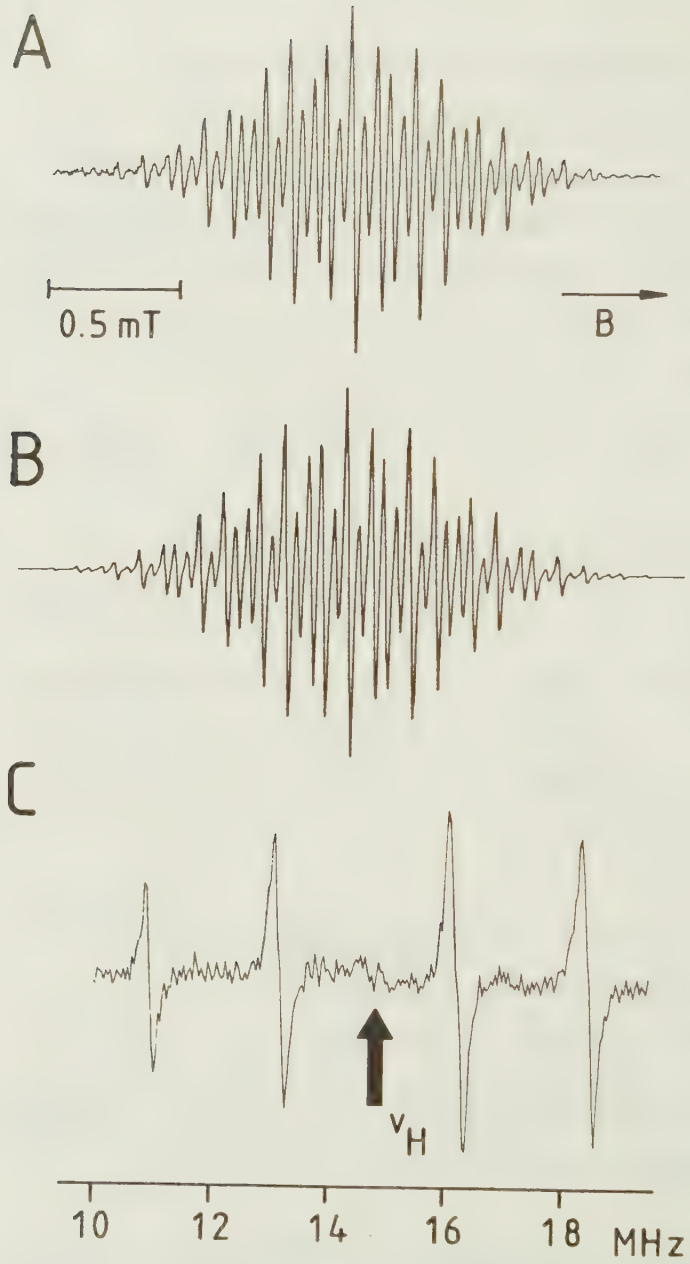


Abb. 4.7 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) sowie ENDOR-Spektrum (C) des Radikalkations aus der $AlCl_3$-Oxidation von 2,7-Di(tert.butyl)pyren

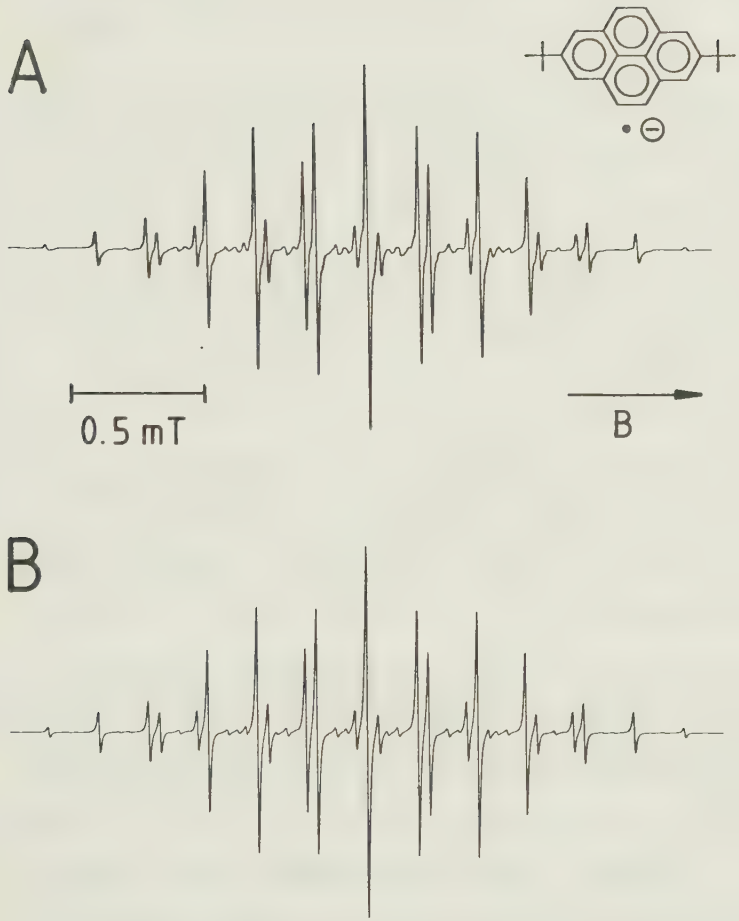
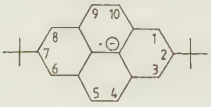
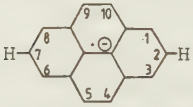


Abb. 4.8 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) von 2,7-Di(tert.butyl)pyren-Radikalanion

Tab. 4.4 ESR-Daten der Radikalanionen von 2,7-Di(tert. butyl)pyren und Pyren[8] sowie berechnete Kopplungskonstanten (mT)

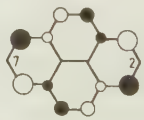
$M^{\cdot\ominus}$	g-Faktor		$a_H(1)$	$a_H(2)$	$a_H(4)$	$a(^{13}C)$
	2.0027	exp.	0.463		0.208	0.25/0.17
		ber.	-0.441		-0.242	(4) (2)
	2.0027	exp.	0.445	0.097	0.193	
		ber.	-0.439	0.127	-0.242	

2 und 4 Kerne entnehmen. Die Simulation (Abb. 4.8:B) bestätigt diese Zuordnung (vgl. Tab. 4.4). Die ^1H-Kopplung der tert. Butyl-Protonen liegt offenbar unter der Linienbreite von 0.01 mT.

Mit dem bereits für die HMO-Berechnung der Ionisierungsenergien verwendeten Parametersatz (4.10) lassen sich auch die Kopplungskonstanten $a_H(\mu)$ nach McLachlan befriedigend annähern:

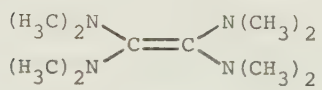
$$a_H^{exp} = -0.001 + 0.974\, a_H^{ber} \quad ; \quad SE = 0.040 \qquad (4.15)$$

Die weitgehende Übereinstimmung der Kopplungen für die beiden Pyren-Radikalanionen gemeinsamen Positionen 1 und 4 (Tab. 4.4) läßt sich anhand des untersten unbesetzten Molekülorbitals verstehen, das eine Knotenebene durch die Positionen 2 und 7 aufweist:

D_{2h}: a_u  (4.16)

4.4 Radikalkation von 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven

Moleküle mit Dimethylamino-Substituenten an π-Systemen weisen in der Regel niedrige 1. Ionisierungsenergien auf und bilden stabile Radikalkationen, z.B.:

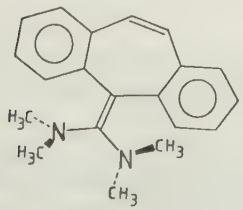


IE_1^V:	6.11 eV[10]		IE_1^V:	6.84 eV[14]
a_N:	0.485 mT[12]		a_N:	0.699 mT[11]
a_H:	0.328 mT		a_H^{Ring}:	0.197 mT
	0.284 mT		$a_H^{CH_3}$:	0.676 mT

(4.17)

Aus Analogiegründen sollte daher auch die Titelverbindung ein stabiles Radikalkation bilden.

Im Photoelektronen-Spektrum von 8,8'-Bis(dimethylamino)-dibenzoheptafulven (Abb. 4.9) werden im He(I)-Meßbereich nach der Summenformel $C_{20}H_{22}N_2$ 34 Ionisierungen erwartet. Wie ersichtlich fallen die meisten Ionisierungen oberhalb 10.5 eV zu einem breiten Hügel zusammen; unterhalb 10.5 eV sind 6 Banden erkennbar, von denen die 2. und 4. aufgrund ihrer höheren Intensität möglicherweise Doppelbanden darstellen. Die Zuordnung kann durch HMO-Berechnung mit dem Parametersatz



h_C	= 6.00	h_{NMe_2}	= 8.07
k_{CC}	= 2.60	k_{CNMe_2}	= 0.49

(4.18)

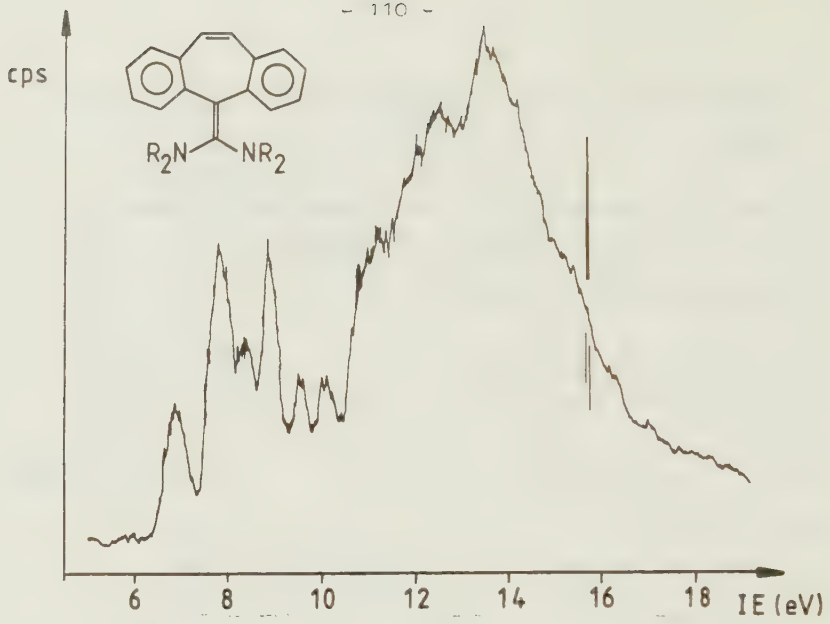


Abb. 4.9 PE-Spektrum von 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven von 5 bis 19 eV

erfolgen, der auf Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ionisierungen hin optimiert ist. Er enthält einen Dimethylamino-Parameter h_{NMe_2}, der ungefähr die 1. Ionisierung der Modellsubstanz Trimethylamin (8.44 eV[18]) wiedergibt. Eine nichtplanare Anordnung der $(H_3C)_2N$-Gruppen - wie sie auch für Tetrakis(dimethylamino)ethen diskutiert wird[12] - läßt sich durch den verkleinerten k_{CNMe_2}-Parameter berücksichtigen. Der Vergleich der vertikalen PE-Ionisierungsenergien mit den so berechneten HMO-Eigenwerten über Koopmans' Theorem

(4.19)

IE_n^V	6.98	7.80	8.00	8.44	8.80	9.00	9.60	10.15
ε_J^{HMO}	6.82	7.84	8.07	8.34	8.60	9.01	9.87	10.23
Zuordnung	$\pi(b_1)$	$\pi(b_1)$	$n(a_2)$	$n(b_2)$	$\pi(a_2)$	$\pi(a_2)$	$\pi(b_1)$	$\pi(b_1)$

n: Stickstoff-π-Elektronenpaare

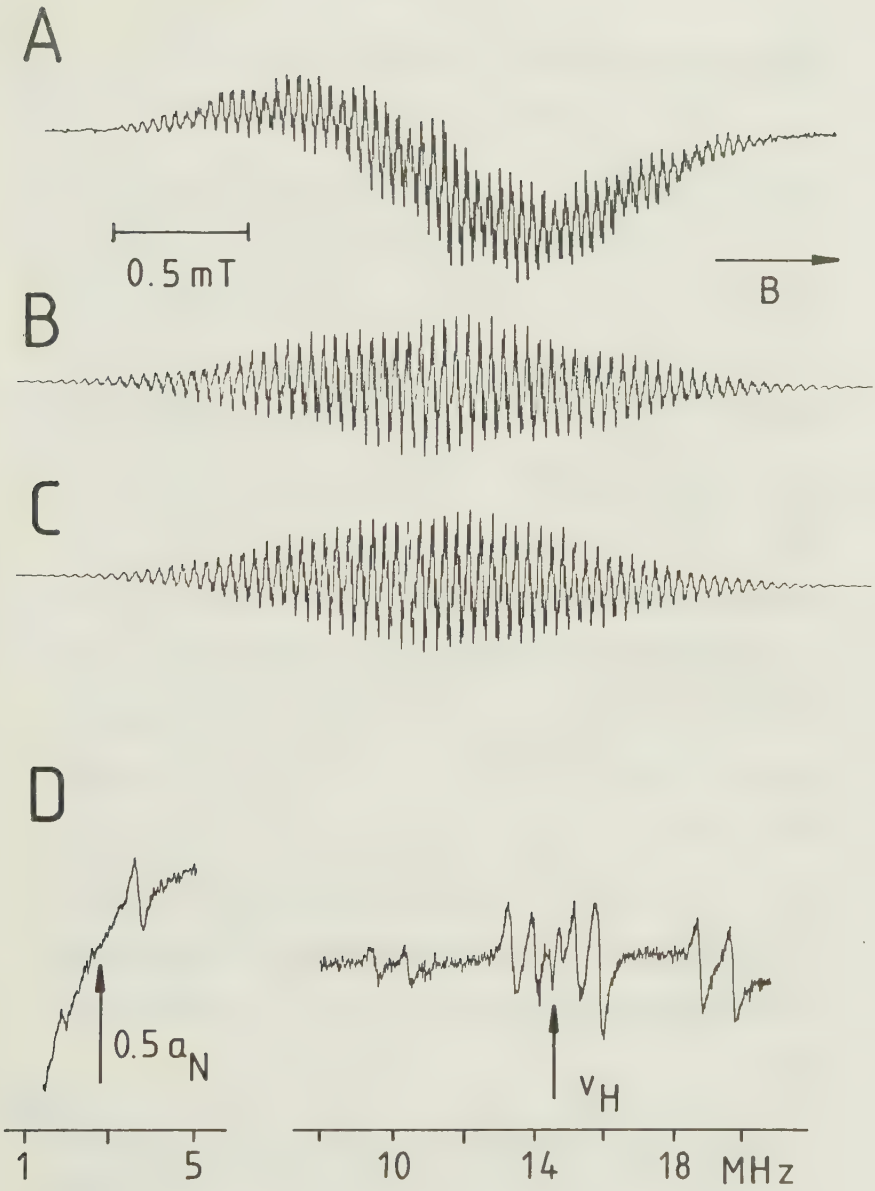
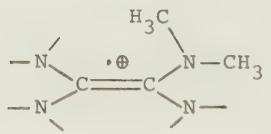


Abb. 4.10 ESR-Spektrum (A) mit zwei gleichwertigen Simulationen (B,C; vgl. Text) sowie ENDOR-Spektrum (C) von 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven-Radikalkation

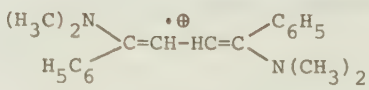
führt zu befriedigender Korrelation:

$$IE_n^V = 0.725 + 0.916\ \varepsilon_J^{HMO} \quad ; SE = 0.13 \qquad (4.20)$$

Aufgrund der niedrigen 1. Ionisierungsenergie von 6.98 eV ist zu erwarten, daß sich 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven mit dem selektiven $AlCl_3/CH_2Cl_2$-Oxidationssystem in ein Radikalkation überführen läßt.
Die Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ liefert demgemäß ein bei Raumtemperatur beständiges Radikalkation. Die Interpretation seines sehr komplexen ESR-Spektrums (Abb. 4.10:A) bereitete erhebliche Schwierigkeiten und konnte nur durch ENDOR-Spektroskopie erzielt werden: Die dem ENDOR-Spektrum (Abb. 4.10:D; vgl. Kap. 2 sowie Tab. 4.5) entnehmbaren Kopplungskonstanten für ^1H und ^{14}N mußten zur Simulation des ESR-Spektrums geringfügig modifiziert werden. Sie liefern für 2 verschiedene Sätze von Kernzahlen bezüglich ihrer Übereinstimmung gleichwertige Simulationen (Tab. 4.5 und Abb. 4.10: B(4 + 2H) und C(2 + 4H)). Bei der ESR-Zuordnung wird eine Äquivalenz der 12 H_3C-Protonen angenommen, obwohl aus Symmetriegründen nur 2 Gruppen zu je 6 äquivalenten Protonen zu fordern sind. Nach Literaturbeispielen sind offenbar beide Alternativen möglich:[13)]



$a_H^{CH_3} = 0.284$ (12H)
0.328 (12H)

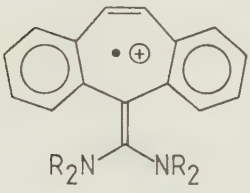


$a_H^{CH_3} = 0.564$ (12H)

(4.21)

Die für das hier vorgestellte Radikalkation vergleichsweise kleinen $^1H(CH_3)$- und ^{14}N-Kopplungen (vgl. Tab. 4.5

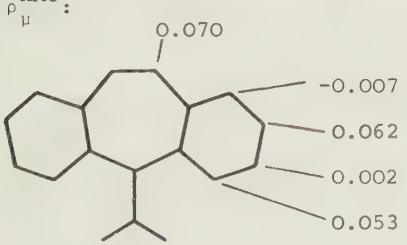
Tab. 4.5 ESR- und ENDOR-Daten von 8,8'-Bis(dimethylamino)-dibenzoheptafulven-Radikalkation

$M^{\cdot\oplus}$	a_X^{ESR} (210 K)	a_X^{ENDOR} (200 K)
	0.362 ($4^a/2^bH$)	0.366 (^1H)
	0.300 ($2^a/4^bH$)	0.299 (^1H)
	0.245 (2N)	0.238 (^{14}N)
	0.097 (12H)	0.089 (^1H)
	0.045 (2H)	0.041 (^1H)
g = 2.0028	0.008 (2H)	0.009 (^1H)

a) Simulation Abb. 4.10:B b) Simulation 4.10:C

und (4.21)) deuten auf eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons im aromatischen System hin. Eine HMO/McLachlan-Rechnung mit den in Klammern angegebenen Standard-Parametern liefert folgende Spindichten:

ρ_μ^{HMO}:



$$\begin{pmatrix} k_{CC} = 1 \\ h_N = 1 \\ k_{CN} = 0.75 \end{pmatrix} \qquad (4.22)$$

Wie ersichtlich wird das experimentelle Muster von 3 großen und 2 kleinen Ring-Kopplungen wiedergegeben, die Beträge fallen dagegen zu gering aus ($|Q|$ = 2.5 mT). Die Parameterwahl (4.22) gilt für eine auch für das Tetrakis(dimethylamino)ethen-Radikalkation (4.21) geforderte koplanare Anordnung der Dimethylamino-Gruppen[12]. Die bestehende Diskrepanz könnte auf eine nichtplanare Struktur des 7-Rings hindeuten.

Literatur:

1. F. Gerson und W.B. Martin, J. Am. Chem. Soc. 91, 1883 (1969)
2. F. Gerson, W.B. Martin und C. Wydler, J. Am. Chem. Soc. 98, 1318 (1976)
3. D.J. Williams, J.M. Pearson und M. Levy, J. Am. Chem. Soc. 93, 5483 (1971)
4. M. Iwaizumi, S. Kita, T. Isobe, M. Kohno, T. Yamamoto, H. Horita, T. Otsubo und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 2074 (1977)
5. F. Gerson, W.B. Martin und C. Wydler, Helv. Chim. Acta 59, 1365 (1976)
6. K. Müllen und W. Huber, Helv. Chim. Acta 61, 1310 (1978)
7. R. Boschi und W. Schmidt, Tetrahedron Lett. (1972), 2577
8. K. Möbius, Z. Naturforsch. 20A, 1102 (1966) sowie G.J. Hoijtink, J. Townsend und S.I. Weissman, J. Chem. Phys. 34, 507 (1961)
9. I.C. Lewis und L.S. Singer, J. Chem. Phys. 43, 2712 (1965)
10. Y. Nakuto, M. Ozaki, A. Egawa und H. Tsubomura, Chem. Phys. Lett. 9, 615 (1971)
11. J.R. Bolton, A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, Mol. Phys. 5, 615 (1963)
12. K. Kuwata und D.H. Geske, J. Am. Chem. Soc. 86, 2101 (1964)
13. J.M. Fritsch, H. Weingarten und J.D. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 92, 4038 (1970)

14. R. Egdell, J.C. Green und C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 33, 600 (1975)

15. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford 1975, S. 706

16. F. Gerson, "Hochauflösende ESR-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim 1967

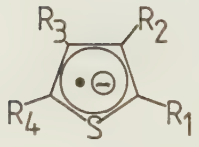
17. E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", 3 Bde., Verlag Chemie, Weinheim 1968

18. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, "Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules", Japan Scientific Societies Press, Tokyo 1980

5. RADIKALIONEN UNGESÄTTIGTER SCHWEFEL-VERBINDUNGEN

5.1 Redox-Reaktionen von Thiophen-Derivaten

Radikalionen von Thiophen-Derivaten haben über einen längeren Zeitraum erhebliches Interesse gefunden; bislang wurden folgende monocyclische Spezies ESR-spektroskopisch charakterisiert: (R_n von H verschieden)



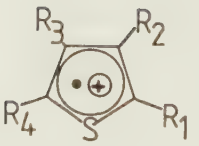
R_1 = CN[9], CHO[3,5,6], $C(O)CH_3$[3,5,6], NO_2[2)]

R_2 = CHO[3,5,6], NO_2[2)] (5.1)

$R_1 = R_4$ = CHO[6], $C(O)CH_3$[6], $C(O)C(CH_3)_3$[6], $C(O)CF_3$[6], NO_2[2)]

$R_1 = NO_2$; R_4 = CH_3[4,9], C_6H_5[4,9], CN[4,9], CHO[4,9], $COOCH_3$[4,9], SCH_3[4,9], SO_2CH_3[4,9]

$R_1 = R_4$ = CHO; $R_1 = R_2$ = CH_3[6]



$R_1 = R_2$ = SCH_3[7]

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4$ = C_6H_5[1], C_6H_4-CH_3[1], C_6H_4-Cl[1)]

$R_1 = R_2$ = SCH_3, $R_3 = R_4$ = CH_3[7)] (5.2)

Erwartungsgemäß werden viele Thiophen-Radikalanionen durch elektronenanziehende Substituenten R stabilisiert, während Thiophen-Radikalkationen weniger zahlreich sind und sich die positive Ladung teilweise in solche Gruppen R delokalisiert findet, welche π-Systeme enthalten oder als Elektronendonoren fungieren können. Die einzigen für das Grundmolekül Thiophen verfügbaren ESR-Daten stammen aus Festkörper-

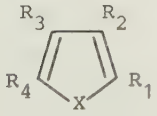
Messungen an einer Radikalspezies, die an einem $VO^{\oplus\oplus}$- oder $Fe^{\oplus\oplus\oplus}$-Ionen enthaltenden Silikat absorbiert ist[10]. Der g-Faktor wird zu 2.0036 angegeben, eine Hyperfeinstruktur konnte nicht nachgewiesen werden. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und mit dem Ziel, den Bereich vor allem der Radikalkationen stabilisierenden Substituenten auszudehnen, wird über Versuche berichtet, neue Thiophen-Radikalionen $M^{\cdot\oplus}$ und $M^{\cdot\ominus}$ wie folgt zu erzeugen[11-13]:

— Für die $M^{\cdot\oplus}$-Erzeugung erweist sich $AlCl_3$ in H_2CCl_2 als vorteilhaftes, sauerstofffreies und selektives Oxidationssystem[11].

— Die Oxidierbarkeit von Verbindungen M zu $M^{\cdot\oplus}$ kann photoelektronen-spektroskopisch getestet werden: für den Einelektronen-Transfer mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ ist eine erste vertikale Ionisierungsenergie unterhalb ~8 eV erforderlich[11,12].

— Substituenten mit Elementen der 3. Periode wie $-Si(CH_3)_3$ [11,12] oder -SR[11,13] können sowohl das Radikalkation $M^{\cdot\oplus}$ wie das Radikalanion $M^{\cdot\ominus}$ desselben Moleküls M stabilisieren.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden die Thiophen- und Furan-Derivate



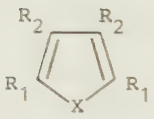
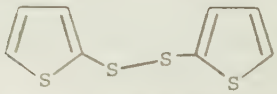
$$\begin{aligned} X = S,\ R_1 = R_4 &= Si(CH_3)_3,\ CN \\ R_2 = R_3 &= CN \\ R_1 = R_4 &= Si(CH_3)_3,\ R_2{=}R_3{=}CH_3 \\ X = O,\ R_1 = R_4 &= Si(CH_3)_3 \end{aligned} \qquad (5.3)$$

sowie Dithienyldisulfid synthetisiert und der K/THF-Reduktion oder der $AlCl_3/H_2CCl_2$-Oxidation unterworfen.

5.1.1 Photoelektronenspektren

Die beiden ersten vertikalen Ionisierungsenergien aller untersuchten Thiophen-Derivate sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt, die Photoelektronen-(PE)-Spektren von 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen und 2,2'-Dithienyldisulfid sind als Beispiele in Abb. 5.1 wiedergegeben, die Spektren von 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan sowie der cyansubstituierten Derivate zeigt Abb. 5.2. Die Spektren von Abb. 5.1 sollen als Illustration dafür dienen, wie sich die komplexen Ionisationsmuster von Verbindungen mit zahlreichen überlappenden

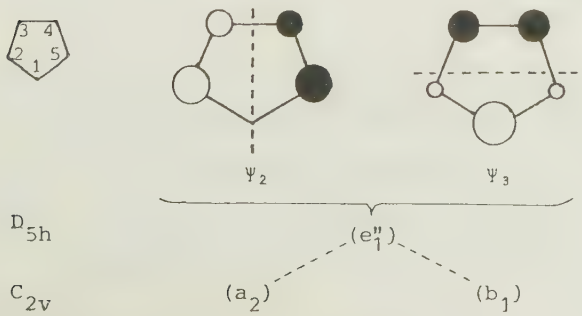
Tabelle 5.1 Vertikale π-Ionisierungsenergien IE_1^V und IE_2^V (eV) der untersuchten Thiophen- und Furan-Derivate sowie einiger Vergleichssubstanzen

Substanz	X	R_1	R_2	Lit.	IE_1	IE_2
	S	$Si(CH_3)_3$	H		8.20	8.81
	S	$Si(CH_3)_3$	CH_3		7.84	
	O	$Si(CH_3)_3$	H		8.12	(9.8)
	S	CN	H		9.76	10.59
	S	H	CN		10.20	10.45
	S	H	H	15	8.90	9.50
	S	CH_3	H	16	8.23	9.06
	S	H	CH_3	16	8.55	(8.85)
	O	H	H	17	8.88	10.31
					(8.4)	(9.3)

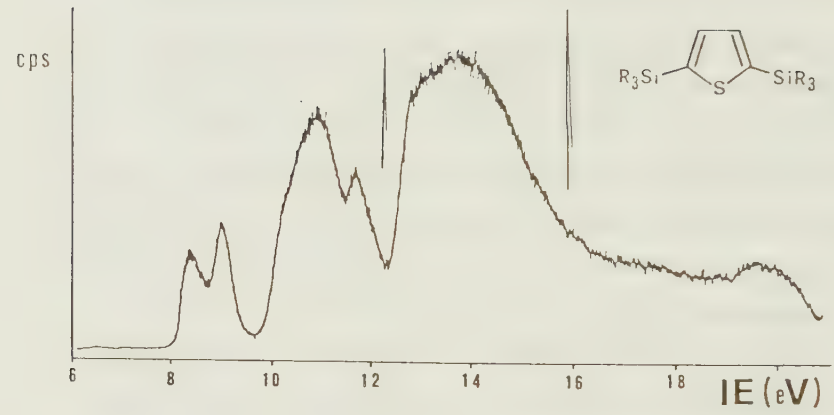
(Schultern)

PES-Banden versuchsweise zuordnen lassen.[14] Mit Vorteil geht man von der Faustregel aus, daß innerhalb des He(I)-Ionisierungsbereichs nur die np-Elektronen der Elemente und die 1s-Elektronen der Wasserstoffe ionisiert werden: Division der resultierenden Elektronensumme durch 2 (Pauli-Prinzip) liefert die Anzahl der zu erwartenden Ionisierungen; so werden z.B. für 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen 24 PES-Banden erwartet. Das PE-Spektrum (Abb. 5.1) kann in 3 Bereiche unterteilt werden: Die beiden getrennten Banden unterhalb 10 eV entsprechen 2 der 3 Thiophen-π-Ionisierungen. Der breite Hügel zwischen 10 und 12.5 eV umfaßt die dritte Thiophen-π-Ionisierung, diejenige des σ-Schwefel-Elektronenpaares (vgl. Thiophen[14]) sowie die σ_{SiC}-Ionisierungen.[15] Die restlichen σ-Ionisierungen treten bei höheren Energien auf, vornehmlich unter dem großen Ionisierungsberg zwischen 12.5 und 16 eV.

Die PES-Zuordnung für 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen kann auf qualitative Störungsargumente gestützt werden. Der Substituenteneffekt auf die beiden ersten π-Radikalkation-Zustände der Thiophen- und Furan-Derivate (Tab. 5.1) läßt sich ausgehend von den obersten besetzten π-Orbitalen des Cyclopentadienyl-Anions diskutieren:[18]



(5.4)



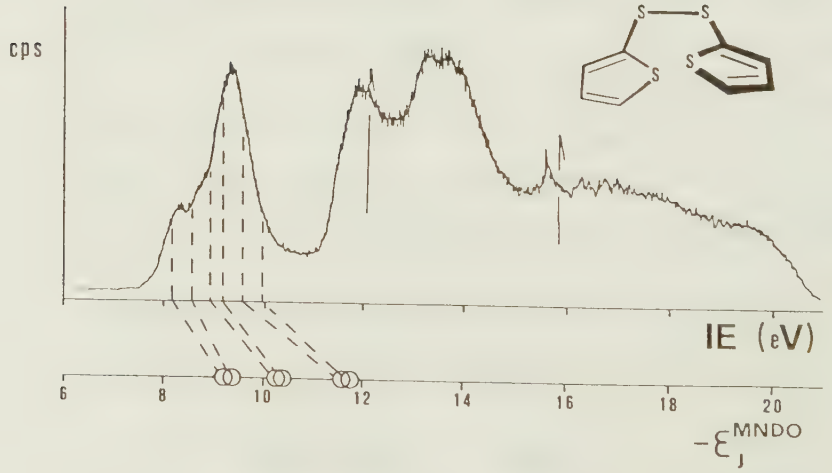


Abb. 5.1 PE-Spektren von 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen und 2,2'-Dithienyldisulfid zusammen mit einer Zuordnung nach Koopmans' Theorem $-\varepsilon_J^{MNDO} = IE_n^v$

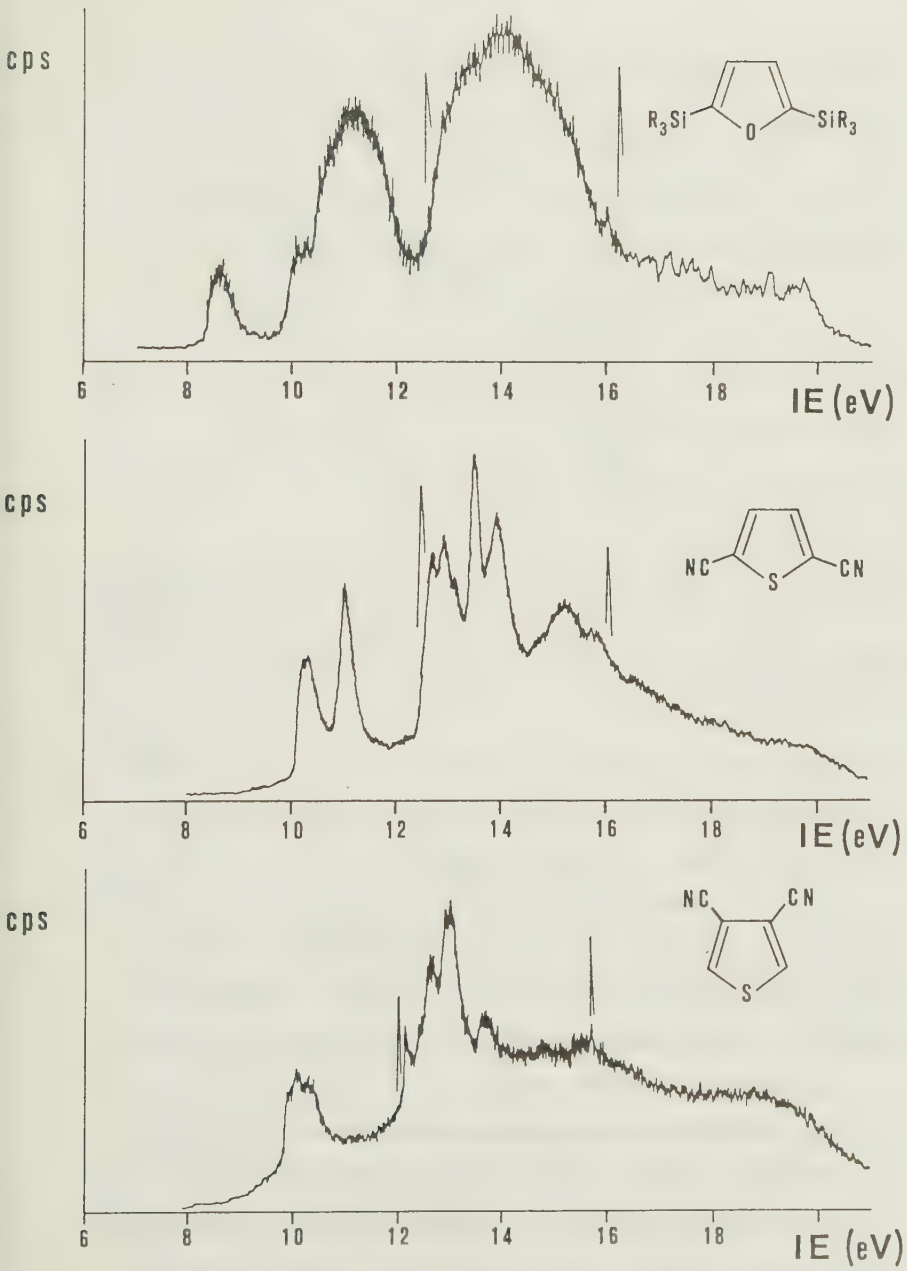
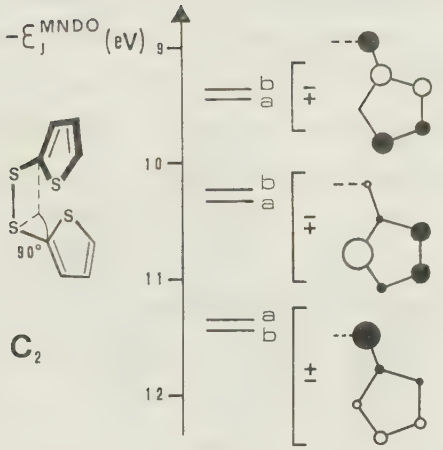


Abb. 5.2 PE-Spektren von 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan sowie von 2,5- und 3,4-Dicyanthiophen.

Die Substitution von Position 1 durch die Heteroatome S oder O senkt das b_1-Orbital infolge deren höherer effektiver Kernladung. Elektronen-Donor- (oder -Akzeptor-) -Gruppen in den Positionen 2,5 oder 3,4 heben (oder senken) die π-Orbitale auf unterschiedliche Weise: 2,5-Substitution sollte a_2 stärker als b_1 verschieben; für 3,4-Substitution wird eine umgekehrte Störungsreihenfolge erwartet und gefunden. (Tab. 5.1) Bei gleichzeitiger 2,5- und 3,4-Substitution resultiert eine nahezu additive Verschiebung. (Tab. 5.1; R = H, CH_3, $Si(CH_3)_3$) Die Trimethylsilyl-Gruppe übt lediglich einen geringfügig größeren Effekt als ein Methyl-Substituent aus. Die Furan-π-Störung ist derjenigen von Thiophen vergleichbar. Die Gesamtstörung der Cyan-Liganden vereinigt gleichermaßen induktiven Elektronenabzug und entgegenwirkende π-Delokalisierung.[19)]

Im PE-Spektrum von 2,2'-Dithienyldisulfid (Abb. 5.1, zweites Spektrum) werden 2 Ionisierungsbereiche unterschieden, die jeweils zahlreiche überlappende Banden enthalten: Der kleinere Hügel mit einer Schulter bei niedriger Energie verdeckt vermutlich insgesamt 6 Ionisierungen, die jeweils Kombinationen der beiden Thiophen-π-Orbitale von a_2- und b_1-Symmetrie[14)] mit den beiden p-artigen Schwefel-Elektronenpaaren der Disulfid-Brücke zugeordnet werden.[20,21)] Eine MNDO-Rechnung mit voller Geometrieoptimierung liefert ein Minimum der Gesamtenergie bei $\sphericalangle(C_\alpha\text{-}S_1\text{-}S_2\text{-}C_\alpha) \approx 90^\circ$ zusammen mit nur geringer Abweichung von der Planarität, $\sphericalangle(S_1\text{-}S_2\text{-}C_\alpha\text{-}S) \approx 12^\circ$, innerhalb der beiden zueinander senkrechten Thiophen-Disulfid-Untereinheiten. In der resultierenden C_2-Symmetrie zeigen die 6 höchsten besetzten MNDO-Orbitale folgende Mischung:



(5.5)

Erwartungsgemäß wechselwirken unter den ursprünglichen Thiophen-π-Orbitalen die a_2-Kombinationen stark mit den Disulfid-Elektronenpaaren, während die b_1-Paare nur minimal mischen.[22] Zur Festlegung des Bereichs vertikaler Ionisierungsenergien, in den die 6 überlappenden PES-Banden fallen sollten, wurde eine Koopmans-Korrelation auf der Grundlage der aufgelösten π-Ionisierungen von Thiophen[14], seiner Mono- und Dimethyl-Derivate[21], von 1,2-Dithiolan[23] und von Dimethyldisulfid[20] berechnet:

$$IE_n^V = -0.168 + 0.917 \cdot (-\varepsilon_J^{MNDO}) \quad ; \quad SE = 0.34 \qquad (5.6)$$

Einsetzen der entsprechenden MNDO-Eigenwerte für Dithienyldisulfid ergibt, daß die in (5.5) unter der PES-Bande niedriger Energie zugeordneten vertikalen Ionisierungen von 8.41 bis 10.3 eV reichen sollten; in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der beobachteten Bandenkontur. (Abb. 5.1)

Die Einelektronen-Oxidierbarkeit der untersuchten Heterocyclen durch das selektive $AlCl_3/H_2CCl_2$-System[11-13] läßt sich anhand der PE-spektroskopischen Ergebnisse wie folgt beurteilen:

Der erforderliche Minimalwert der ersten vertikalen Ionisierungsenergie von ~8 eV[11] wird mit Ausnahme von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethyl-thiophen von allen anderen Thiophen- und Furan-Derivaten aus Tab. 5.1 überschritten. Dieser Minimalwert steigt jedoch, wenn große Strukturänderungen auftreten, welche bei adiabatischer Oxidation in Lösung das resultierende Radikalkation stabilisieren, z.B. durch Planarisierung von Disulfid-Brücken.[11,22-24] Aus diesem Grunde wurde auch 2,2'-Dithienyldisulfid, in dessen PE-Spektrum die niederenergetische Flanke bis ca. 7.6 eV hinabreicht, mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ umgesetzt.

5.1.2 Elektronenspinresonanz-Spektren

Alle hier untersuchten Thiophen- und Furan-Derivate lassen sich zu den entsprechenden Radikalanionen reduzieren, wenn man ihre THF-Lösungen mit einem Kalium-Spiegel in Kontakt bringt (vgl. Experimenteller Teil). Ihre ESR-Daten sollen zuerst diskutiert werden (Tab. 5.2). Die ESR-Spektren der trimethylsilyl- und cyansubstituierten Thiophen- und Furan-Radikalanionen zeigen die Abbildungen 5.3 bis 5.7. Folgende Anmerkungen zur Erzeugung der individuellen Radikalionen und zur Interpretation ihrer ESR-Daten seien angefügt:

2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen-Radikalanion

Die durch Kalium-Reduktion bei 200 K erzeugte Spezies ist bis 250 K stabil. Ihr ESR-Spektrum wird von der großen Triplettkopplung der Wasserstoffe in 3,4-Ringposition beherrscht. Weitere Hyperfein-Aufspaltung wird durch die 18 äquivalenten Wasserstoffe der beiden Trimethylsilylgruppen

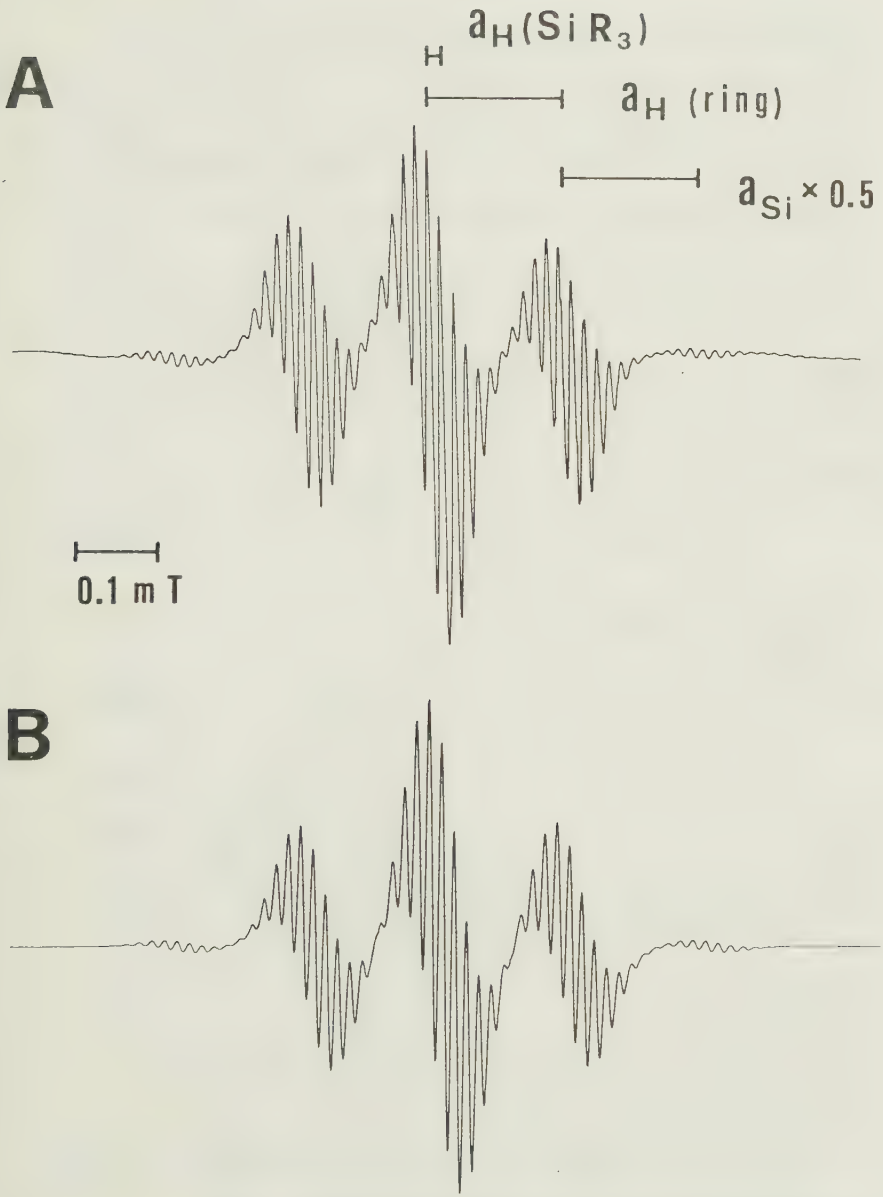
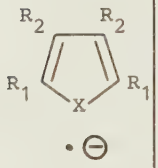
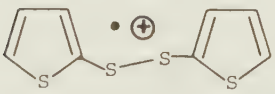


Abb. 5.3 ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen bei 180 K (A) sowie seine Simulation (B)

verursacht. (Abb. 5.3:A) Zusätzlich sind ^{29}Si-Satelliten ($I(^{29}Si) = 1/2$; 4.7% natürliche Häufigkeit) als gut abgesetzte Liniengruppen erkennbar. Ausgehend von den experimentellen Kopplungskonstanten konnte eine befriedigende Simulation des ESR-Spektrums erzielt werden (Abb. 5.3:B).

Tabelle 5.2 ESR-Kopplungskonstanten a_X (mT) und g-Faktoren der Radikalionen von Thiophen- und Furan-Derivaten (in Klammern: Zahl der koppelnden Kerne)

Substanz	X	R_1	R_2	a_H	a_{Si}	a_N	g
	S	SiR_3	H	0.194(2) 0.018(18)	0.386(2)	---	2.0047
	S	SiR_3	CH_3	0.15 (6) 0.025(18)	a)	---	a)
	O	SiR_3	H	0.16 (2) 0.04 (18)	0.40 (2)	---	2.0041
	S	CN	H	0.17 (2)	---	0.17 (2)	2.0049
	S	H	CN	b)	---	0.450(2)	2.0036
				c) 0.236(2) 0.032(2)	---	---	2.0069

a) Nicht ermittelt

b) Keine Zuordnung der beiden beobachteten Tripletts mit a_X = 0.677, 0.025 mT möglich (vgl. Text)

c) Zur Umlagerung in ein Dithiin-Derivat vgl. Text

2,5-Bis(trimethylsilyl)furan-Radikalanion

Erzeugung und Eigenschaften sind denen des Thiophen-Derivats ähnlich. Das ESR-Spektrum (Abb. 5.4:A) zeigt jedoch einen stark abweichenden Habitus durch die wesentlich größere

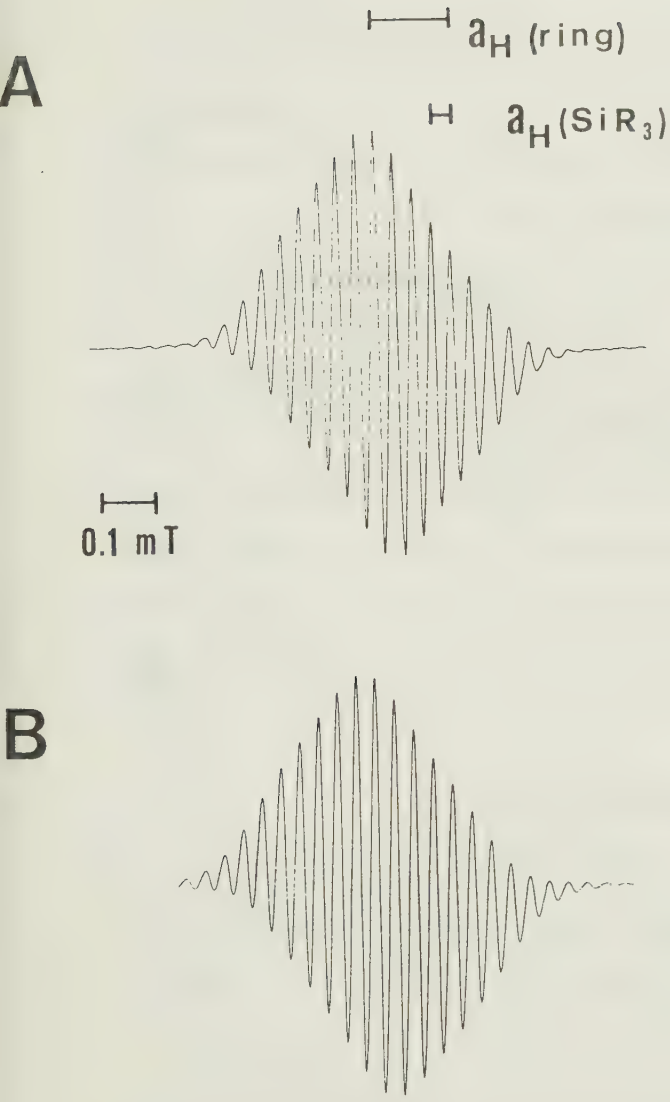


Abb. 5.4 ESR-Spektrum von 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan-Radikalanion bei 180 K (A) sowie seine Computersimulation (B)

Kopplungskonstante der 18 äquivalenten Methyl-Wasserstoffe. Wegen der Signalüberlappung mußten die individuellen Kopplungskonstanten durch das Einsetzen von Näherungswerten bestimmt werden, die schließlich die Computersimulation des ESR-Spektrums ermöglichten (Abb. 5.4:B).

2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethyl-thiophen-Radikalanion

Die durch Kontakt mit einem Kaliumspiegel bei 200 K erzeugte Spezies ist nur unterhalb 250 K stabil. Das ESR-Spektrum wird vor allem durch das Septett der 6 äquivalenten Wasserstoffe aus den beiden Methylgruppen in 3,4-Position dominiert und durch die 18 Wasserstoffe der Trimethylsilylgruppen weiter aufgespalten (Tab. 5.2). Die Zuordnung läßt sich durch die gut übereinstimmende Computersimulation stützen (Abb. 5.5:A und B). ^{29}Si-Satelliten konnten, vermutlich infolge des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses, nicht beobachtet werden.

2,5-Dicyanthiophen-Radikalanion

Die Kalium-Reduktion bei 200 K liefert eine Spezies $M^{\cdot\ominus}$, die auch bei 300 K stabil ist. Ihr ESR-Spektrum zeigt ein Septett von Signalen mit großen Linienbreiten, das durch Computersimulation den nahezu entarteten ^{1}H- und ^{14}N-Kopplungen zugeordnet werden kann (Tab. 5.2; Abb. 5.6:A,B). Der beobachtete g-Faktor ist dem des trimethylsilyl-substituierten Radikalanions vergleichbar, was jeweils auf eine nennenswerte Spinpopulation am Schwefelzentrum schließen läßt.

Kalium-Reduktion von 3,4-Dicyanthiophen

Das bei Raumtemperatur stabile Radikalanion wird bei 200 K erzeugt. Der gemessene g-Faktor beträgt 2.0036, das ESR-

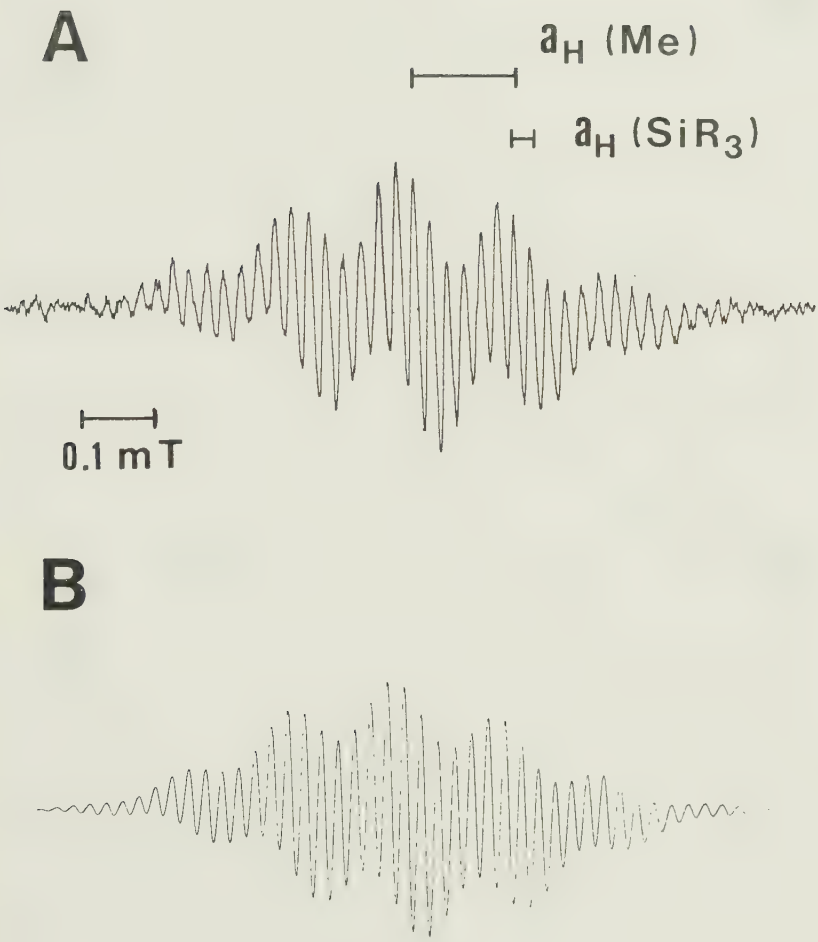


Abb. 5.5 ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethyl-thiophen bei 200 K (A) sowie seine Simulation (B)

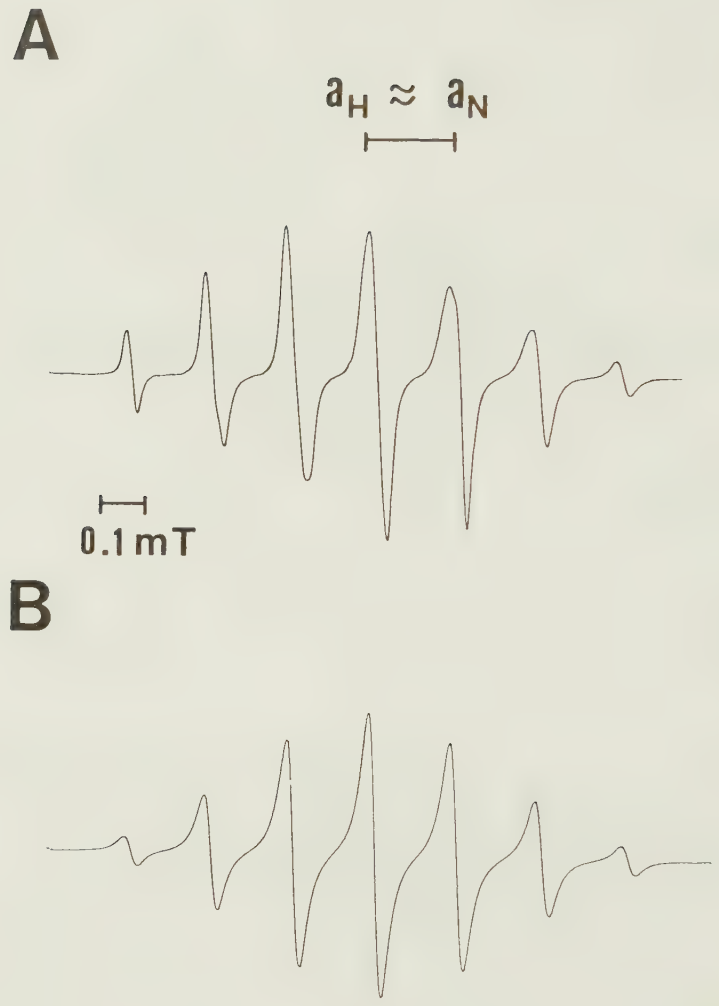


Abb. 5.6 ESR-Spektrum von 2,5-Dicyanthiophen-Radikalanion (A) sowie seine Simulation (B)

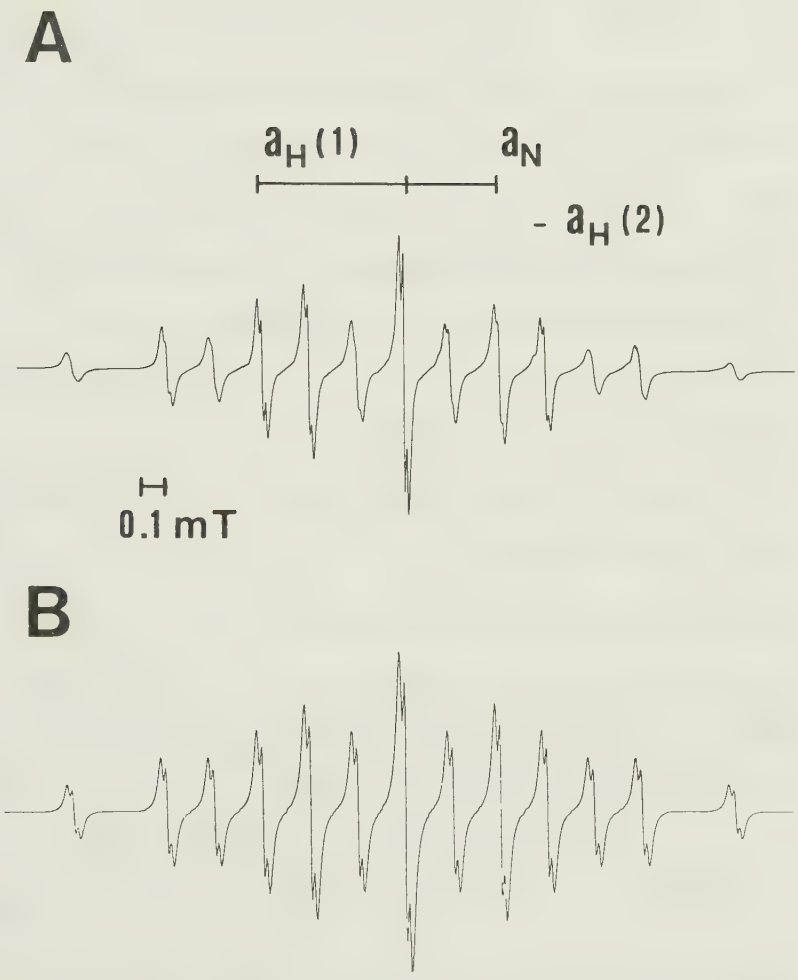


Abb. 5.7 ESR-Spektrum des Radikalanions aus 3,4-Dicyanthiophen bei 250 K sowie seine Simulation (B)

-Spektrum (Abb. 5.7) besteht aus dem aufgelösten ^{14}N-Quintett und einem großen ^{1}H-Triplett von 0.677 mT und zeigt unerwarteterweise eine zusätzliche kleinere Triplett-Aufspaltung von 0.025 mT mit einem Kernspin I = 1/2 entsprechenden Intensitäten. Eine Zuordnung zu einem Dihydrothiophen-Radikalanion, das durch Wasserstoffübertragung aus dem Lösungsmittel entstanden sein könnte, ist zu verwerfen, da Dihydrothiophene bekanntermaßen[25,26] planar sind und die Wasserstoffe somit in der ESR-Zeitskala äquivalent sein sollten. Auch eine MNDO-Rechnung mit Strukturoptimierung fordert planare Konfiguration für das Dihydrothiophen-Radikalanion. Bei Bildung eines Dimeren müßte es zu einer Nonett-Kopplung der Stickstoffe kommen. Die Struktur des bei Kalium-Reduktion von 3,4-Dicyanthiophen gebildeten Radikals bleibt daher unbestimmt.

Spinpopulation in den Radikalanionen

Die für die erzeugten $M^{\cdot\ominus}$-Spezies beobachteten Kopplungskonstanten lassen sich mit Literaturwerten z.B. für 2,5-akzeptorsubstituierte Thiophene vergleichen:[2,5]

R	$-NO_2$	$-C(=O)CH_3$	$-C(=O)H$
a_H(mT)	0.133	0.146	0.152

(5.6)

Offensichtlich läßt sich jedoch keine Korrelation mit den Akzeptorstärken der Substituenten aufstellen, und insbesondere die Kopplungskonstante für das Trimethylsilyl-Derivat, a_H = 0.194 mT (Tab. 5.2), ist unerwartet groß. Zur Aufhellung der π-Spinpopulationen wurden HMO-Rechnungen durchgeführt, die den hyperkonjugativen Effekt der Trimethylsilyl-

Gruppen durch die Einführung je eines besetzten Donor- und eines unbesetzten Akzeptor-Orbitals an den mit Position 2 und 5 verbundenen Zentren simulieren. Das verwendete erweiterte HMO-Programm[27] geht von einem Satz von Literatur-Störungsparametern[18] und zusätzlich von experimentellen Molekülzustands-Daten wie PES-π-Ionisierungsenergien und/oder ESR-Kopplungskonstanten[28] aus. Nach einer Gradienten-Methode wird der Parametersatz auf beste Anpassung an die experimentellen Daten optimiert, z.B. für die hier diskutierten Verbindungen durch folgende Werte: (in Einheiten von β)

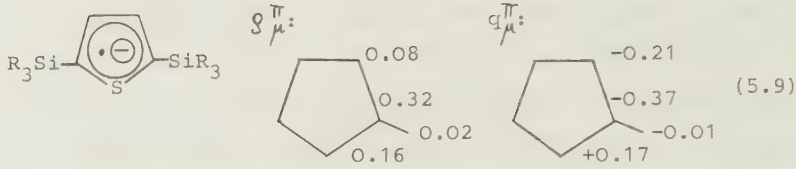
$$
\begin{aligned}
h_S &= 1.1 & k_{CS} &= 0.75 \\
h_O &= 1.4 & k_{CO} &= 1.0 \\
h^D_{Si} &= 1.6 & k^D_{CSi} &= 0.4 \\
h^A_{Si} &= -1.7 & k^A_{CSi} &= 0.15 \\
h_N &= 0.9 & k_{CN} &= 1.9 \\
h_{C(CN)} &= 0.3
\end{aligned}
\qquad (5.7)
$$

Die berechneten HMO-Größen reproduzieren die gemessenen Daten in der Tat, so nach der McConnell-Beziehung, $a_X^{ber.} = |Q| \cdot (c_{J\mu}^{HMO})^2$, mit $|Q| = 2.55$ mT die Kopplungskonstanten:

X	R	$a_X^{ber.}$	$a_x^{exp.}$
S	SiR_3	0.196	0.194
O	SiR_3	0.160	0.16
S	CN	0.167	0.17

(5.8)

Demzufolge sollte die parametrisierte HMO-Wellenfunktion ebenso verläßliche Informationen zur π-Spin- und Ladungsverteilung an den einzelnen Zentren liefern:



(5.9)

Spin und negative Ladung sind an den Ring-π-Zentren 2 und 5 jeweils am höchsten. Übereinstimmend mit der Voraussage (5.9) verursacht die Trimethylsilyl-Gruppe nur eine geringe Störung, im Einklang mit der beobachteten kleinen ^{29}Si-Kopplung.[11] (Tab. 5.2) Die g-Faktoren mittlerer Größe für die Thiophen-Radikalanionen (Tab. 5.2) gehen vornehmlich auf die Spin/Bahn-Kopplungsbeiträge von Schwefel zurück.[28]

$AlCl_3/H_2CCl_2$-Oxidation von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethyl-thiophen

Selbst bei 200 K ließ sich kein ESR-Signal nachweisen, obwohl mit dem gewählten sauerstofffreien und selektiven Oxidationssystem $AlCl_3/H_2CCl_2$ zahlreiche Organosilicium-Radikalkationen aus Verbindungen mit ersten Ionisierungspotentialen unter 8 eV erzeugt werden konnten (vgl. Tab. 5.1). Daher ist anzunehmen, daß die resultierende Spezies $M^{\cdot\oplus}$ nicht persistent,[30] d.h. kinetisch instabil ist.

$AlCl_3/H_2CCl_2$-Oxidation von 2,2'-Dithienyldisulfid

Diese heterocyclische Verbindung mit einer verdrillten SS-Brücke weist eine beträchtliche erste vertikale Ionisierungsenergie von 8.4 eV (Tab. 5.1) auf, jedoch reicht der Ausläufer der niederenergetischen PES-Flanke unterhalb 8 eV hinab. Im Kontakt mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ bildet

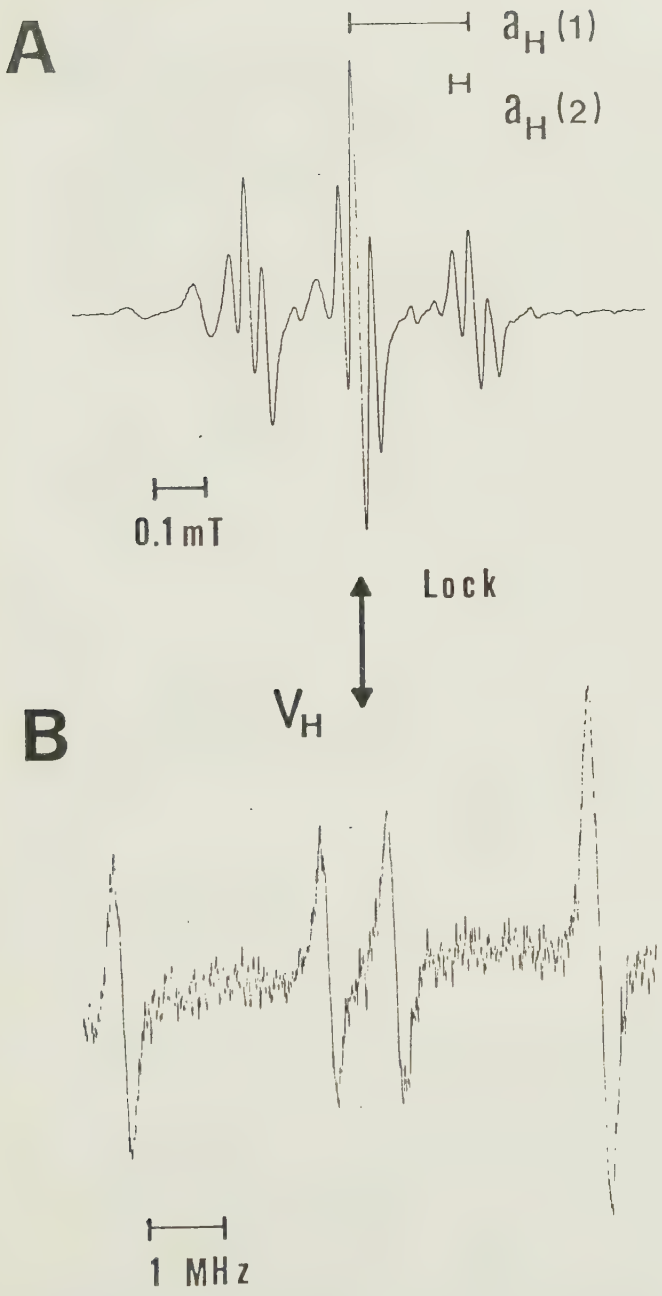
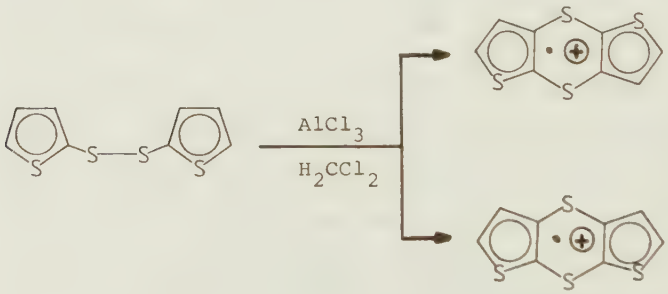


Abb. 5.8 ESR-Spektrum des Radikalkations aus 2,2'-Dithienyldisulfid bei 230 K (A) sowie ENDOR-Spektrum bei 190 K (B)

sich leicht eine braune Lösung; das erzeugte Radikalkation ist bei Raumtemperatur stabil und zeigt aufgelöste ESR- und ENDOR-Spektren. (Abb. 5.8:A,B) Das ESR-Spektrum (Abb. 5.8:A) zeigt neben den Signalen anderer in der Reaktionsmischung gebildeter Radikale[22,31] vor allem das Triplett eines Tripletts, dessen Kopplungskonstanten mit 0.236 mT und 0.032 mT direkt auch aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 5.8:B) abgelesen werden können. In naheliegender Analogie zu der Oxidation von Diphenyldisulfiden[22,31] wird die Zuordnung zu einem der isomeren Radikalkationen von Dithieno[2,3-b;3',2'-e]- oder Dithieno[2,3-b;2',3'-e]-p-dithiin nach folgender Umlagerung vorgeschlagen:



(5.10)

Die ESR-Zuordnung und die Umlagerung (5.10) werden durch nachstehende Argumente gestützt:

— Das "cis"-Isomere wurde synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert[32-34], nach welcher der Diederwinkel zwischen den beiden Thiophen-Ebenen 44° beträgt.

— MNDO-closed shell-Berechnungen ergeben ein Minimum der Gesamtenergie bei 27°, im Radikalkation sollte

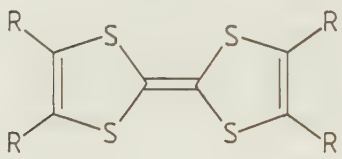
dieser Wert nach Vorhersage einer MNDO-open shell-Rechnung mit Geometrieoptimierung auf 7° erniedrigt werden - in Analogie zu der Interpretation von experimentellen Daten des Thianthren-Radikalkations.[35]

— Parametrisierte HMO-Rechnungen mit dem um k_{CS}(Thiophen) = 0.65 und k_{CS}(Dithiin) = 0.35 erweiterten Satz (5.7) ergeben Wasserstoff-Kopplungskonstanten von $a_H(1)$ = 0.300 mT und $a_H(2)$ = 0.039 mT in vertretbarer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Tab. 5.2). Für die "cis"- und "trans"-Isomeren werden innerhalb der HMO-Näherung identische Kopplungen vorausgesagt.

Die Umlagerung des 2,2'-Dithienyldisulfid-Radikalkations bietet ein weiteres illustratives Beispiel für die Leichtigkeit, mit der SS- und auch CS-Bindungen gebrochen und neu geknüpft werden, so daß schließlich das unter den Reaktionsbedingungen stabilste Radikalkation entsteht (vgl. 1.1).

5.2 PE-Spektren und Radikalionen von Tetrathiafulvalen-Derivaten

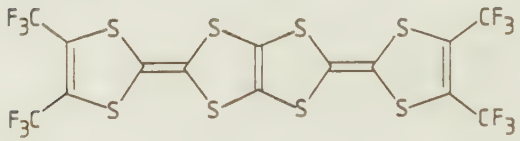
Beständige Radikalkationen von Tetrathiafulvalen-Derivaten spielen als Komponente von organischen Leitern eine wichtige Rolle.[36-38] Aus diesem Grunde sind der Grundkörper Tetrathiafulvalen und substituierte Verbindungen PE- und ESR-spektroskopisch untersucht worden:



	PES:	ESR:
R = H	39,41	39,40
CH_3	41	43
CF_3	41	
SCH_3		42

(5.11)

Im folgenden wird über eine zusammenfassende Studie unter Einbeziehung weiterer Derivate mit R = Br und R = CN sowie von



(5.12)

berichtet, die gemeinsam mit Dr. R.R. Schumaker vom IBM Research Center, San José, durchgeführt wurde.

5.2.1 PE-Spektren und ihre Zuordnung

Die He(I)-PE-Spektren der Tetrathiafulvalen-Derivate mit R = SCH_3,Br und CN sind als Beispiele in Abb. 5.9 gezeigt; von der CF_3-Verbindung (5.12) konnte trotz Verwendung eines beheizten Einlaßsystems kein zur Aufnahme von PE-Spektren

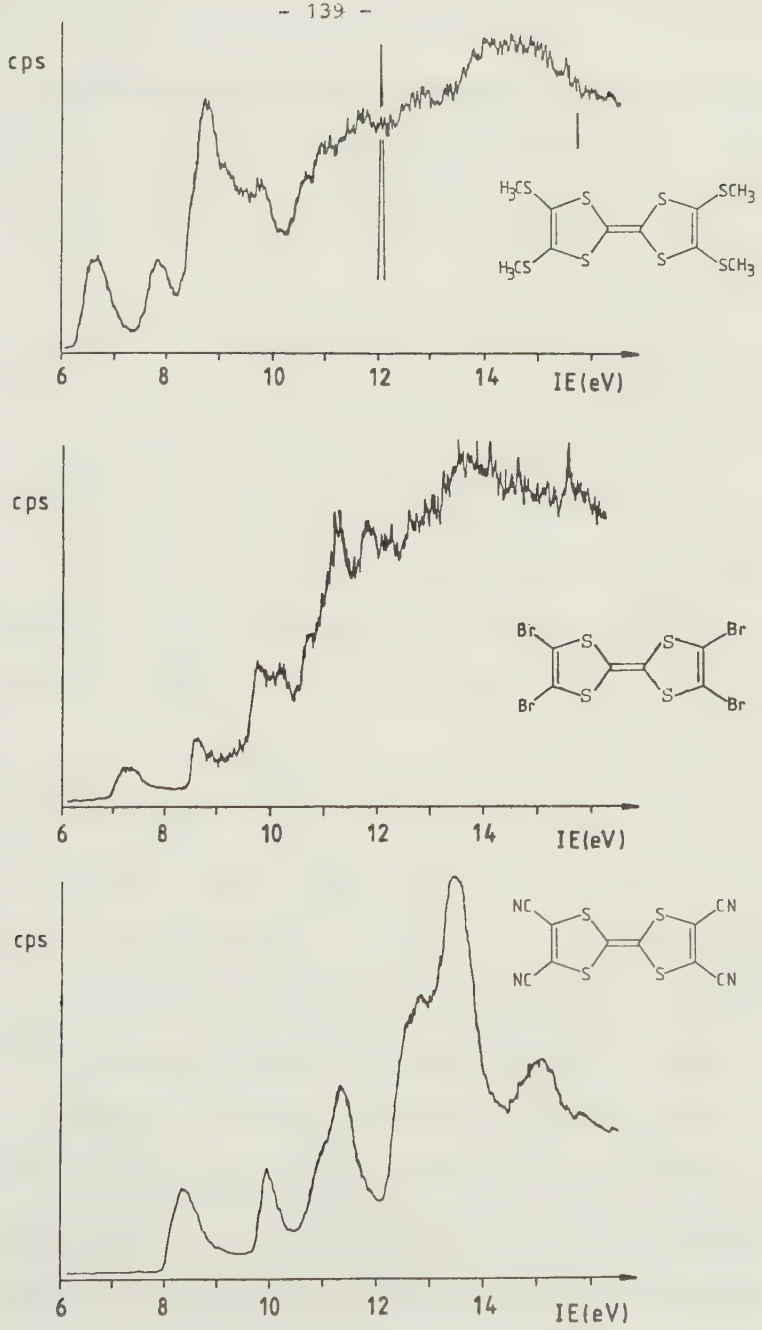
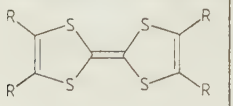


Abb. 5.9 PE-Spektren von Tetrathiafulvalen-Derivaten

$C_6S_4R_4$: R = SCH_3, Br und CN

Tab. 5.3 Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^V (eV) von Tetrathiafulvalen und einigen Derivaten

		IE_n^V					
R =	H [39,41]	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56	11.08
	CH_3 [41]	6.46	7.98	9.23	9.56	10.51	
	CF_3 [41]	7.95	9.81	10.66	11.10	11.58	11.97
	SCH_3	6.66	7.92	8.89	(9.25)	(9.55)	9.89
	Br	7.30	8.65	9.85	10.15	(10.75)	
	CN	8.39	9.96	(11.36)	(12.86)	(13.51)	(15.11)

(Schultern oder überlappende Banden)

ausreichender Dampfdruck erzeugt werden. Die vertikalen Ionisierungsenergien sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt.

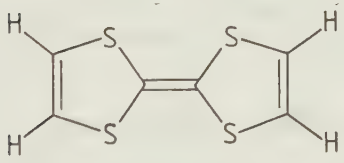
Bei den Tetrathiafulvalen-Derivaten $C_6S_4R_4$ überlappen infolge der Anzahl von p- und $1s_H$-Valenzelektronen im He(I)-Meßbereich zahlreiche Ionisierungsbanden; beispielsweise werden für die Tetracyan-Verbindung $C_6S_4(CN)_4$ (vgl. Abb. 5.9) 48/2 = 24 Banden erwartet. Deshalb finden sich nur im niederenergetischen Bereich 2 erkennbare Einzelbanden. Es folgen jeweils eine Bandengruppe, die nach ihrer Intensität 3-4 Ionisierungen umfaßt, und bei höheren Energien ein breiter Hügel, aus dem nur bei einzelnen Verbindungen charakteristische Maxima auftauchen (vgl. Abb. 5.9, $C_6S_4(CN)_4$: 13.4 eV, zuzuordnen π^{σ}_{CN}-Ionisierungen, vgl. (5.14)). Für die einzelnen Derivate sind im He(I)-Bereich ausgehend von den 7 π- und den 9 σ-Ionisierungen

des planaren Grundkörpers $C_6H_4S_4$ folgende Anzahlen von PES-Banden zu erwarten:

R	H	CH_3	CF_3	SCH_3	Br	CN
IE(π)	7	+4	+12	+8	+4	+4
IE(σ)	9	+4	+20	+8	+4	+4(+4)
ΣIE	16	24	48	32	24	24(28)

(5.13)

Zu einer qualitativen Diskussion sei das Tetracyan-Derivat herangezogen, das sich nach einem "molecules in molecule"-Ansatz aus Tetrathiafulvalen und 4 Cyanwasserstoffen zusammensetzen läßt. Ausgangspunkt sind getrennte MNDO-Rechnungen für die Untereinheiten, welche für deren besetzte Orbitale folgende Energiebereiche und Symmetrie-Klassifikationen ergeben:



(D_{2h})

HCN

$(C_{\infty v})$ (5.14)

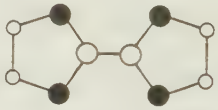
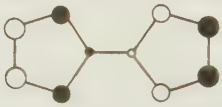
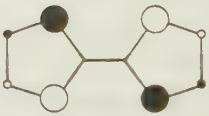
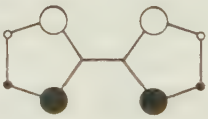
Typ	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	irred. Darst.	Typ	$-\varepsilon_J^{MNDO}$
7 π	8.4-14.6	$1A_u+3B_{1u}+2B_{2g}+1B_{3g}$	$2\pi_{CN}$	13.4
9 σ	12.3-17.5	$3A_g+2B_{1g}+2B_{2u}+2B_{3u}$	σ	14.3
$10s_{C,S}$	19-38	$3A_g+2B_{1g}+2B_{2u}+3B_{3u}$	$2s_{C,N}$	21.6-37.7

Bei der Kombination werden die 4 σ_{CH}- durch 4 σ_{CC}-Bindungsorbitale ersetzt. Die Anzahl der π-Orbitale senkrecht zur Molekülebene steigt um 4 auf 11; die 4 koplanaren π_{CN}-Bindungen sind den σ-Gerüstorbitalen zuzurechnen, deren Anzahl sich durch 4 zusätzliche σ-Orbitale auf 17 erhöht

(5.13 und 5.14). Alle s-artigen Orbitale können für den He(I)-Bereich vernachlässigt werden. Die Zuordnung wird im folgenden nur für die Banden im niederenergetischen Bereich bis etwa 11.5 eV vorgenommen, die in den PE-Spektren als solche zu erkennen sind (Abb. 5.9).

Geeigneter Ausgangspunkt für eine Störungsbetrachtung sind die 6 obersten besetzten Molekülorbitale aus einer MNDO-Rechnung für Tetrathiafulvalen:

(D_{2h})

	$-\varepsilon_J^{MNDO}$ (eV)		Symmetrie
	8.41		$\pi(B_{1u})$
	9.90		$\pi(B_{2g})$
	11.17		$\pi(A_u)$
	11.32		$\pi(B_{3g})$
	11.41		$\pi(B_{1u})$
	12.35		$\sigma(B_{1g})$

(5.15)

Für die Substituenteneffekte auf die Molekülorbitale (5.15) ergibt sich anhand der PE-spektroskopischen Ionisierungsmuster (Tab. 5.3) folgendes Bild:

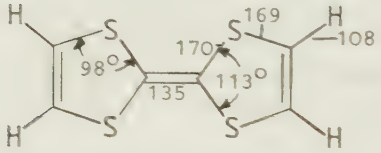
— Die beiden ersten Ionisierungen sind jeweils den π-Molekülorbitalen B_{1u} und B_{2g} zuzuordnen. Bei Donorsubstitution wird $\pi(B_{2g})$ entsprechend dem Quadrat der Koeffizienten an den C-Atomen 3,4,8 und 9 stärker verschoben als $\pi(B_{1u})$. Für die Akzeptorsubstituenten ist dieser Unterschied weniger ausgeprägt (Tab. 5.3), ein Befund, dessen Rationalisierung eine zusätzliche induktive Störung verlangt.

— Die nachfolgende Gruppe aus 3-4 Ionisierungen (vgl. Abb. 5.9) ist nach (5.15) den Schwefel-π-Elektronenpaar-Kombinationen $\pi(A_u)$ und $\pi(B_{3g})$ sowie dem aus 3 getrennten Ethen-Einheiten bestehenden zweiten $\pi(B_{1u})$-Molekülorbital zuzuweisen. Im HMO-Modell sind $\pi(A_u)$ und $\pi(B_{3g})$ nahezu entartet, zusätzliche "through space"-Wechselwirkung destabilisiert $\pi(A_u)$ geringfügig. Insgesamt kann die Reihenfolge dieser eng benachbarten Orbitale nicht sicher festgelegt werden. Bei Donor-Substitution durch CH_3 oder SCH_3 sollte $\pi(B_{1u})$ infolge hoher Koeffizientenwerte an den Zentren 3,4,8 und 9 angehoben werden und somit der 3. Ionisierung entsprechen.

— Das Schwefel-σ-Elektronenpaar-Orbital $\sigma(B_{1g})$ kann im PE-Spektrum des H_3CS-Derivats entweder der Schulter bei 9.89 eV oder der Schulter bei 10.7 eV zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.9). Wegen der zusätzlichen Schwefel-Elektronenpaare der SCH_3-Gruppen muß in diesem Bereich allerdings mit weiteren π-Molekülorbitalen

gerechnet werden. Für die übrigen Derivate ist eine sichere Zuordnung der $^2(B_{3g})$-Ionisierung nicht möglich.

Zur Absicherung dieser Zuordnung wurden zusätzliche MNDO- sowie parametrisierte HMO-Berechnungen durchgeführt. Eine geometrieoptimierte MNDO-Rechnung an Tetrathiafulvalen liefert folgenden Satz von Strukturdaten:

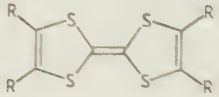


(Abstände: pm) (5.16)

Ergänzt um die Standard-Bindungsabstände und -Winkel für H_3C- und NC-Gruppen

(5.17)

wurden MNDO-Rechnungen für die H_3C- und NC-Derivate mit der Geometrie (5.16) durchgeführt, die über Koopmans-Korrelation folgende Zuordnung der PES-Banden bis 11.5 eV liefern:



(5.18)

R = H	IE_n^V	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56	11.08
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.41	9.90	11.17	11.32	11.41	12.35
	Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	A_u	B_{3g}	B_{1u}	B_{1g}
R = CH_3	IE_n^V	6.46	7.98	9.23	9.56		10.51
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.30	9.67	11.00	11.04	11.19	12.23
	Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	(B_{1u},	A_u,	B_{3g})	B_{1g}

(Fortsetzung) (5.18)

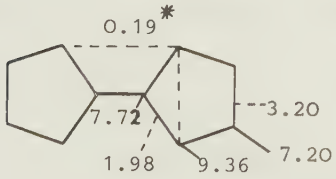
R = CN	IE_n^V	8.39	9.96	(11.36)			
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	9.57	10.98	12.21	12.24	12.39	13.54
	Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	(B_{1u},	A_u,	B_{3g})	B_{1g}

Die resultierende Koopmans-Korrelation

$$IE_n^V = -2.465 + 1.102\ (-\varepsilon_J^{MNDO})\ ;\ SE = 0.31 \qquad (5.19)$$

weist eine zufriedenstellende Standardabweichung auf.

Zusätzlich wurden mit dem HMO-Programm (Kap. 6.3) in zwei getrennten Rechengängen für donor- und akzeptor-substituierte Derivate HMO-Parameter auf eine optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ionisierungsenergien hin variiert. Für Tetrathiafulvalen und seine H_3C- und H_3CS-Derivate ergeben sich folgende Endwerte:



CH_3: α=12.19, β= 2.45
SCH_3: α= 9.72, β= 1.58
*: "through space"-Wechselwirkung (5.20)

Der Parametersatz (5.20) liefert folgende Zuordnung der PES-Ionisierungen bis 11.5 eV:

(5.21)

R = H	IE_n^V	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56	11.08	
	$-\varepsilon_J^{HMO}$	6.78	8.78	9.66	10.01	10.57		12.35
	Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	A_u	B_{3g}	B_{1u}	$B_{1g}(\sigma)$	B_{2g}
R = CH_3	IE_n^V	6.46	7.98	9.23	9.56		10.51	
	$-\varepsilon_J^{HMO}$	6.54	7.91	9.24	9.48	9.82		11.13
	Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	B_{1u}	(A_u,	B_{3g})	$B_{1g}(\sigma)$	B_{2g}

(Fortsetzung) (5.21)

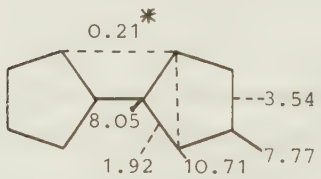
R = SCH_3	IE_n^V	6.66 7.92 8.89 9.25 9.55 9.89 ?
	$-\varepsilon_J^{HMO}$	6.62 7.94 8.85 9.31 9.55 10.13
	Symmetrie	B_{1u} B_{2g} B_{1u} A_u B_{3g} $?B_{1g}(\sigma)$ B_{2g}

Die resultierende Koopmans-Korrelation

$$IE_n^V = 0.0013 + 0.9998\ (-\varepsilon_J^{HMO})\ ;\ SE = 0.09 \qquad (5.22)$$

belegt mit ihrer im Vergleich zur MNDO-Korrelation (5.19) verbesserten Standardabweichung die Vorzüge einer parametrisierten HMO-Rechnung im Falle äquivalenter Zustände und chemisch verwandter Verbindungen.

Eine analoge Optimierung wurde für die akzeptor-substituierten F_3C- und NC-Derivate durchgeführt und liefert als Parameter:



CF_3: α= 1.52, β= 1.22

CN: ——— C ——— N (5.23)

3.38 ¦ 5.44 ¦

7.59 12.03

✱: "through space"-Wechselwirkung

Es resultiert folgende Zuordnung der PE-Spektren:

R = CF_3	IE_n^V	7.95 9.81 10.66 11.10 11.58 11.97
	$-\varepsilon_J^{HMO}$	8.02 9.85 10.86 11.25 11.50 13.41
	Symmetrie	B_{1u} B_{2g} A_u B_{3g} B_{1u} $B_{1g}(\sigma)$ B_{2g}
R = CN	IE_n^V	8.39 9.96(11.36)
	$-\varepsilon_J^{HMO}$	8.20 10.10 10.98 11.18 11.52 13.00
	Symmetrie	B_{1u} B_{2g} A_u B_{3g} B_{1u} B_{2g}

(5.24)

Erneut zeigt die Koopmans-Korrelation eine geringe Standardabweichung:

$$IE_n^V = 0.036 + 0.997\ (-\varepsilon_J^{HMO})\ ;\ SE = 0.17 \qquad (5.25)$$

Tetrabrom-tetrathiafulvalen läßt sich weder unter die Donor- noch unter die Akzeptor-Derivate einordnen. Vergleich der MNDO- und der HMO-Zuordnungen (5.18) mit (5.21) oder (5.24) ergibt bis auf das NC-Derivat gleiche Radikalkation-Zustands-Sequenzen. Die beträchtlich erhöhten Ionisierungsenergien der akzeptor-substituierten Derivate sind nur durch induktive Anhebung der α_C- und α_S-Werte zu reproduzieren. Des weiteren tritt außer im Falle des H_3CS-Derivats nach den ersten 5 berechneten π-Ionisierungen eine deutliche Lücke auf; damit wird die Zuordnung des $\sigma(B_{1g})$-Orbitals indirekt gestützt.

5.2.2 ESR- und ENDOR-Messungen

Die Tetrathiafulvalen-Derivate mit den Substituenten R = $-CH_3$, $-CF_3$, $-SCH_3$ und -Br sollten entsprechend ihrer ersten vertikalen Ionisierungsenergien $IE_1^V < 8$ eV (Tab. 5.3) mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ zu bei Raumtemperatur beständigen Radikalkationen oxidierbar sein. Dies gelingt auch im Falle des CF_3-substituierten kondensierten Systems (5.12), dessen PE-Spektrum nicht aufgenommen werden konnte. Dagegen reagiert das Tetracyan-Derivat nicht mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$. Das stärkere Oxidationsmittel $SbCl_5$ liefert ein unaufgelöstes Signal, dessen g-Faktor mit dem der übrigen Radikalionen gut übereinstimmt (Tab. 5.4).

Zusätzlich wurde versucht, die akzeptor-substituierten Tetrathiafulvalen-Derivate mit R = $-CF_3$ und -CN sowie (5.12)

mit Kalium in THF zu reduzieren. Beim CF_3-Derivat trat keine Reaktion ein; die beiden anderen Verbindungen lieferten lediglich Radikale von Zerfallsprodukten: So läßt sich in der Reaktionsmischung von Tetracyano-tetrathiafulvalen das Radikalanion von Tetracyanethylen anhand des auftretenden Nonetts mit a_N = 0.157 mT identifizieren, das polycyclische Derivat (5.12) liefert ein Radikalion, dessen ESR-Spektrum ein Septett vermutlich infolge Kopplung von 6 äquivalenten ^{19}F-Kernen zeigt, das nicht weiter zugeordnet werden konnte.

Aus den ESR- und ENDOR-Spektren (Abb. 5.10 bis 5.12) ausreichend verdünnter Lösungen der meisten Radikalkationen können aufgelöste ^1H- und ^{19}F-Kopplungen bestimmt werden. Das CF_3-substituierte Tetrathiafulvalen-Radikalkation zeigt ein ESR-Spektrum (Abb. 5.10:A), das bei Verstärkung um einen Faktor 50 (Abb. 5.10:B) vom Hauptspektrum teilweise verdeckte Satelliten erkennen läßt. Das ENDOR-Spektrum (Abb. 5.10:C) gibt ein Linienpaar wieder, das um die Frequenz des freien ^{19}F-Kerns ν_F = 13.86 MHz im Abstand von 1.94 MHz $\hat{=}$ 0.069 mT zentriert ist. Abb. 5.11 zeigt das ESR-Spektrum des Radikalkations mit R = CH_3, Abb. 5.12 das des H_3CS-Derivats mit der zugehörigen Simulation (Abb. 5.12:B), die hier zur Ermittlung der kleinen ^1H-Kopplung erforderlich ist. Die ^1H-Kopplung des methylierten Derivats konnte unabhängig durch ein ENDOR-Spektrum bestätigt werden. Die einkernigen Derivate liefern zusätzlich bei Verstärkung ein Paar von Satelliten (vgl. Abb. 5.10:B), das entweder einer ^{13}C-Isotopenkopplung für zwei Positionen oder einer ^{33}S-Kopplung für 4 Positionen entsprechen könnte:

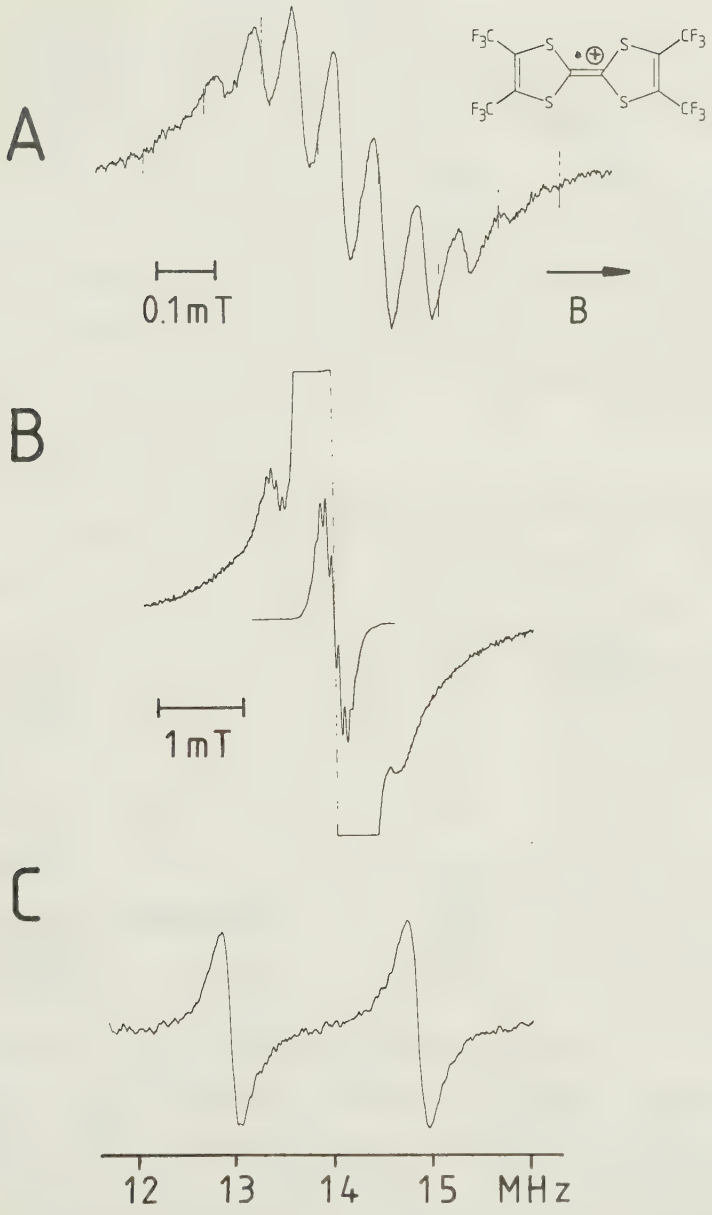


Abb. 5.10 Tetrakis(trifluormethyl)tetrathiafulvalen-Radikalkation: ESR-Spektrum (A) bei 200 K, 50fache Verstärkung (B) sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (C)

	^{13}C	^{33}S
nat. Häufigkeit (%)	1.1	0.74
Anzahl	2	4
Signalhöhe (%)	1.09	0.73

(5.26)

Eine Entscheidung anhand der Intensitäten ist nicht möglich, die Größe dieser Kopplung deutet jedoch eher auf ^{33}S-Satelliten hin. Die ESR-Daten sind in Tab. 5.4 zusammengefaßt.

Tab. 5.4 ESR-Daten für die Radikalkationen von Tetrathiafulvalen-Derivaten (mT)

$M^{\cdot\oplus}$	g-Faktor	Kopplungen: $a_{H,F}$	$a_{^{33}S}$
R = $H^{39,40)}$	2.0081	0.124 (4)	0.42 (4)
$CH_3^{43)}$	2.0078	0.074(12)	0.33 (4)
$SCH_3^{42)}$	2.0077	0.026(12)	0.375(4)
CF_3	2.0070	0.069(12)	0.433(4)
Br	2.0077	-	0.408(4)
CN	2.0077	Signalbreite:	0.3 mT
(5.12)	2.0069		0.1 mT

Die aus den aufgelösten ESR-Spektren ermittelten Kopplungskonstanten lassen sich wie folgt diskutieren: Die ^1H-Kopplung im Tetrathiafulvalen-Radikalkation kann über die McConnell-Beziehung $a_H = |Q| \cdot c_{J\mu}^2$ ($|Q|$ = 2.5 mT) mit den HMO-Parametern (5.20) zufriedenstellend zu a_H^{ber} = 0.108 mT reproduziert werden (vgl. Tab. 5.4). Ein Vergleich mit der Methyl-^1H-Kopplung des Tetramethyl-Radikalkations (Tab. 5.4) läßt eine Abweichung von der häufig bestätigten

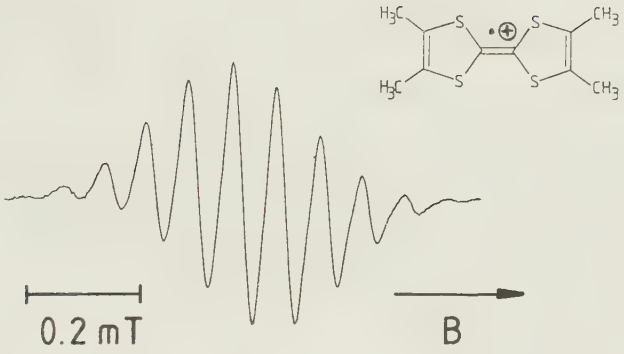


Abb. 5.11 ESR-Spektrum von Tetramethyl-tetrathiafulvalen-Radikalkation bei 210 K

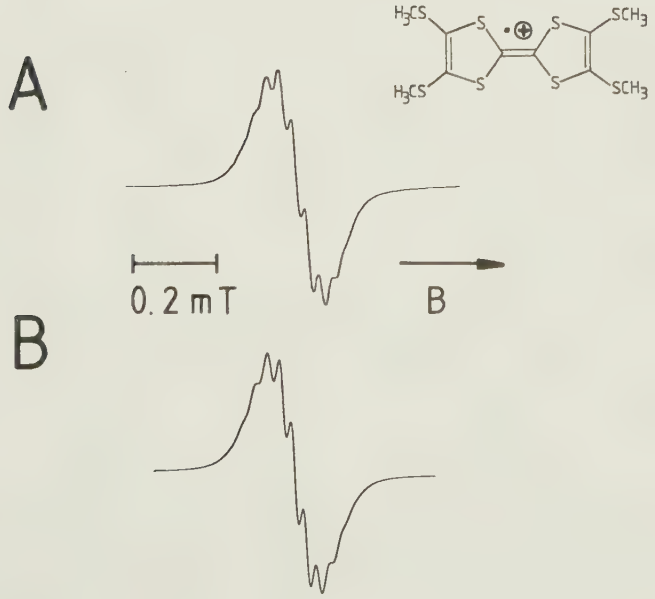
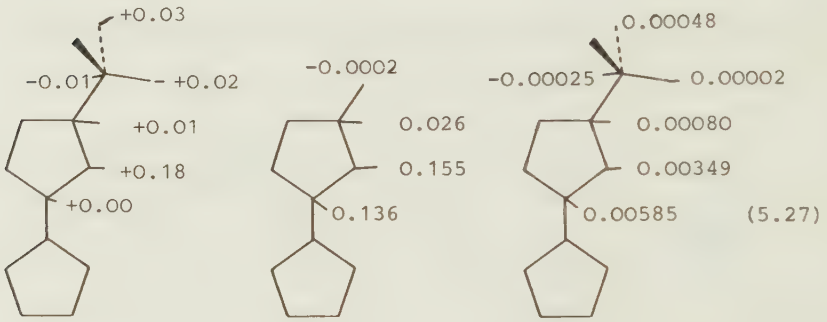


Abb. 5.12 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) von Tetra-(thiomethyl)tetrathiafulvalen-Radikalkation bei 210 K

Regel[44] erkennen, wonach Kopplungen von Methyl-Wasserstoffen größer als die von aromatischen Wasserstoffen in gleicher Position sein sollten. Aus MNDO-Ladungs- sowie p_z- und s-Spindichten - berechnet ausgehend von der um Standardparameter ergänzten Geometrie des Tetrathiafulvalen-Radikalkations - ergibt sich, daß dieser Effekt durch eine weitgehende Lokalisierung des Spins im Molekülzentrum zu interpretieren ist:



(5.27)

$\Delta q(M^{\cdot\oplus}-M)$ $\quad$ ρ_{p_z} $\quad$ ρ_s

Mit literaturbekannten A_o-Werten resultieren nach $a_X = A_o \cdot \rho_s(X)$ folgende Kopplungen:

$M^{\cdot\oplus}$	$a_{^1H}$	$a_{^{13}C}$	$a_{^{33}S}$
R = H	-0.094	0.67	0.339
R = CH_3	0.016	0.65	0.339

(5.28)

Die ^{33}S-Kopplungen werden zufriedenstellend wiedergegeben, eine ähnlich gute Übereinstimmung ergibt sich bei Verwendung von HMO-π-Spindichten nach der McConnell-Beziehung:

$$a_S = |Q_S|\,\rho_\pi(S) \qquad |Q_S| = 3.3\ \text{mT}^{45)}$$

$M^{\bullet\oplus}$	$a_{^{33}S}$ (mT)
R = H	0.47
R = CH_3	0.41
R = SCH_3	0.417

(5.29)

Anzumerken ist allerdings, daß gleichzeitig die Kopplung a_{CH_3} gegenüber a_H übertrieben verkleinert wird.
Für die Abschätzung der ^{13}C-Kopplung aus HMO-Parametern sind jeweils auch die π-Spindichten von Nachbarzentren zu berücksichtigen:[46)]

$$a_{Cx} = Q_C\,\rho^{\pi}_{Cx} + \sum_y Q_{CC}\,\rho^{\pi}_{Cy} + \sum_z Q_{CS}\,\rho^{\pi}_{Sz} \qquad (5.30)$$

$$Q_C = 3.1\ \text{mT} \quad Q_{CC} = -1.4\ \text{mT} \quad Q_{CS} = -0.8\ \text{mT}$$

In deutlicher Diskrepanz zu den MNDO-Werten liefert diese Beziehung Kopplungen < 0.1 mT. Eine experimentelle Klärung, welchem der beiden Grenzwerte die ^{13}C-Kopplung näher liegt, wird dadurch erschwert, daß auch nach den MNDO-Kopplungen die ^{13}C-Satelliten näher am Spektrenzentrum liegen als die ^{33}S-Satelliten, wie die folgenden Verschiebungen der Satelliten zum Zentrum demonstrieren:

	^{13}C	^{33}S
R = CH_3:	0.325 mT	0.510 mT

(5.31)

Die ^{13}C-Satelliten müßten daher unter dem Hauptspektrum verschwinden, da bereits die ^{33}S-Satelliten nennenswert überlappen.

5.3 PE-Spektrum und Radikalkation von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin

1,4,5,8-Tetrathiatetralin, 1976 von Prof. M.P. Cava und Mitarbeitern synthetisiert[47] und uns zu gemeinsamen weiteren Untersuchungen überlassen, ist ein Konstitutions-Isomeres von Tetrathiafulvalen:

(5.32)

Von letzterem und seinen Derivaten, die als Elektronendonor-Komponenten in organischen Leitern Anwendung finden[36-38], sind - wie im vorangehenden Abschnitt 5.2 ausführlich diskutiert - zahlreiche Radikalkationen bekannt[39-43]. Da das isomere 1,4,5,8-Tetrathiatetralin ebenfalls die zentrale Tetrathiaethen-Untereinheit enthält, liegt es nahe, PE- und ESR-spektroskopische Messungen mit dem Ziel vorzunehmen, sein in der Gasphase durch Ionisation in etwa 10^{-15} sec "vertikal" erzeugtes Radikalkation mit dem nach Oxidation in Lösung innerhalb der ESR-Zeitdomäne von $> 10^{-8}$ sec "adiabatisch" vermessenen zu vergleichen. Besonderes Augenmerk soll dabei der Umverteilung der positiven Ladung durch Relaxation über die in etwa 10^{-13} sec erfolgenden Schwingungen, d.h. den möglichen Strukturänderungen in Lösung, gewidmet werden.

5.3.1 PE-Spektrum und Zuordnung

Für das He(I)-PE-Spektrum von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin (Abb. 5.13) werden entsprechend der aus der Summenformel

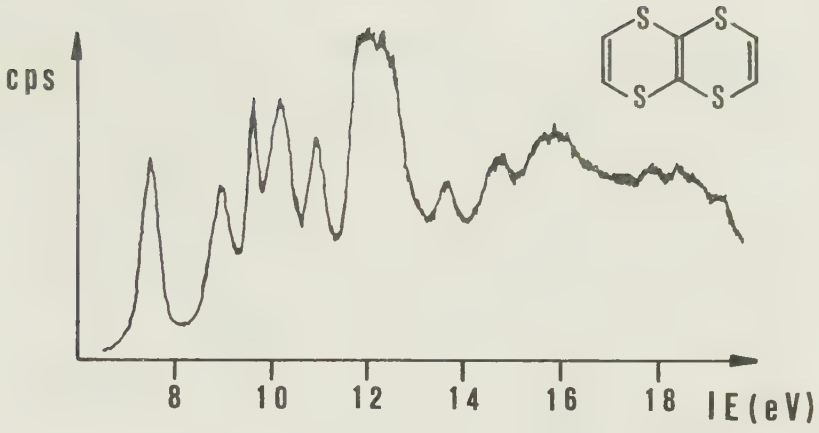
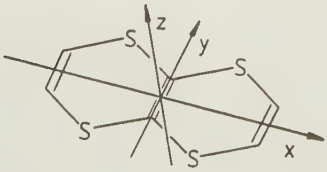


Abb. 5.13 He(I)-PE-Spektrum von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin

$C_6H_4S_4$ entnehmbaren Anzahl von $2p_C$-, $1s_H$- und $3p_S$-Valenzelektronen insgesamt (12 + 4 + 16)/2 = 16 Ionisierungen erwartet. Im He(I)-PE-Spektrum (Abb. 5.13) erkennt man bis etwa 15 eV 8 Einzelbanden, deren teils unterschiedliche Flächen auf Überlappungen zurückzuführen sind. Eine MNDO-Rechnung für ein in erster Näherung als planar angenommenes System

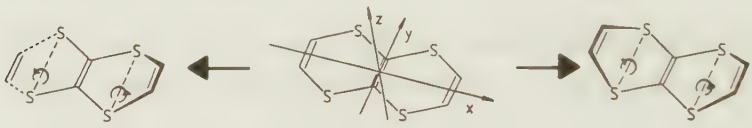


(D_{2h}) (5.33)

J	1	2	3	4	5	6	7	8
$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.64	9.44	11.25	11.51	12.39	12.61	16.99	13.00
Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	A_u	B_{1u}	B_{3g}	B_{1g}	A_g	B_{2g}
Typ	$\pi_C-\pi_S$	π_S	π_S	π_C	$\pi_C+\pi_S$	n_S^σ	$\sigma_{C,S}$	$\pi_C+\pi_S$

J	9	10	11	12
$-\varepsilon_J^{MNDO}$	13.41	13.54	14.26	14.78
Symmetrie	B_{1g}	B_{2u}	B_{3u}	B_{1u}
Typ	$\sigma_C+\sigma_S$	n_S^σ,σ_C	$\sigma_{C,S}$	π

suggeriert, daß bis 15 eV ungefähr 12 Ionisierungen, darunter alle 7 in π-Radikalzustände führenden, auftreten sollten. Die zur Gesamtzahl 16 noch fehlenden 4 PES-Banden sind demnach im kaum strukturierten Ionisationshügel oberhalb 15 eV zu suchen. Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Zuordnung des PE-Spektrums ist die unbekannte Struktur: In Analogie zu den Röntgenstruktur-Daten von p-Dithiin[48] und Thianthren[49] ist eine Deformation des planaren, elektronenreichen $\pi(D_{2h})$-Systems zu einer Sessel-(C_{2h})- oder Wannen-(C_{2v})-Form denkbar (vgl. die Diskussion in Abschnitt 5.3.3):



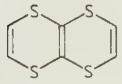
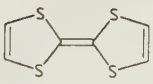
(C^{y}_{2h}) (D_{2h}) (C^{z}_{2v}) (5.34)

Innerhalb der verschiedenen Struktur-Symmetrien ergeben sich folgende irreduzible Darstellungen der besetzten Molekülorbitale für alle 52 Valenzelektronen:

	π				σ				(5.35)
D_{2h}	A_u	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_g	B_{1g}	B_{2u}	B_{3u}	
C^{y}_{2h}	A_u	B_u	A_g	B_g	A_g	B_g	A_u	B_u	
C^{z}_{2v}	A_2	A_1	B_1	B_2	A_1	A_2	B_2	B_1	
Anzahl	1	3	2	1	6	4	4	5	

Für die Tetrathiatetralin-Strukturen D_{2h} (5.33), C^{y}_{2h} und C^{z}_{2v} sowie die Vergleichsverbindungen Tetrathiafulvalen und p-Dithiin wurden geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.3.3), die einen Vergleich mit den PES-Ionisierungen im niederenergetischen Bereich

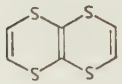
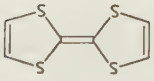
Tab. 5.5 PES-Ionisierungsenergien bis 12 eV von Tetrathiatetralin, Tetrathiafulvalen[41] und p-Dithiin[50] sowie Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten

M	n/J	1	2	3	4	5	6
	IE_n^v	7.47	9.03	9.66	10.21	10.95	
	$-\varepsilon_J^{MNDO}(D_{2h})$	8.64	9.44	11.25	11.51	12.39	
		B_{1u}	B_{2g}	A_u	B_{1u}	B_{3g}	
	(C_{2h}^y)	8.66	9.49	11.26	11.46	12.24	
		B_u	A_g	A_u	B_u	B_g	
	(C_{2v}^z)	8.62	9.44	11.26	11.49	12.35	
		A_1	B_1	A_2	A_1	B_2	
	IE_n^v	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56	11.08
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.41	9.90	11.17	11.32	11.41	12.35
		B_{1u}	B_{2g}	A_u	B_{3g}	B_{1u}	B_{1g}
	IE_n^v	8.02	10.26	11.36			
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.70	11.16	11.61			
		B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}			

bis etwa 12 eV erlauben (Tab. 5.5). Die Zuordnung für Tetrathiafulvalen stimmt bis auf die vertauschten Ionisierungen 5 und 6 mit der in der Literatur vorgeschlagenen[41] überein. Trotzdem bestehen zwischen experimentellen Ionisierungen und MNDO-Eigenwerten erhebliche Diskrepanzen. Die relativ geringsten Abweichungen ergeben sich für die C_{2h}^y-Struktur des Tetrathiatetralins; es resultiert eine nur mäßige Koopmans-Korrelation:

$$IE_n^V = -1.320 + 1.026\ (-\varepsilon_J^{MNDO})\ ;\ SE = 0.42 \qquad (5.36)$$

Um abzuklären, ob derartige Unterschiede auf Reorganisations-Effekte zurückzuführen sein könnten, wurden nach dem Restricted-Hartree-Fock-Verfahren die ΔSCF-Energiedifferenzen für die Isomeren Tetrathiatetralin und Tetrathiafulvalen in den planaren D_{2h}-Strukturen berechnet:

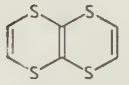
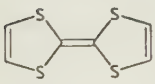
M	n/J	1	2	3	4	5	6
	IE_n^V	7.47	9.03	9.66	10.21	10.95	
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.64	9.44	11.25	11.51	12.39	
	ΔSCF	8.34	9.31	11.08	11.27	12.20	
	IE_n^V	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56	11.08
	$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.41	9.90	11.17	11.31	11.41	12.35
	ΔSCF	8.06	9.78	10.99	11.16	11.21	12.10

(5.37)

Wie aus dem Vergleich ersichtlich wird die Koopmans-Korrelation (5.36) durch die ΔSCF^{MNDO}-Ergebnisse nur geringfügig verbessert:

$$\begin{aligned} IE_n^V &= -0.878 + 0.969\ (-\varepsilon_J^{MNDO})\ ;\ SE = 0.35 \\ IE_n^V &= -0.428 + 0.945\ \Delta SCF^{MNDO}\ ;\ SE = 0.33 \end{aligned} \qquad (5.38)$$

Insgesamt lassen sich die Bemühungen um eine Koopmans-Zuordnung der PE-Spektren der Isomeren $C_6H_4S_4$ wie folgt zusammenfassen: MNDO-Rechnungen geben die PES-Ionisierungen von Tetrathiatetralin, Tetrathiafulvalen und p-Dithiin nur mit beträchtlichen Abweichungen wieder, vor allem für niedrige Ionisierungsenergien. Dies betrifft für Tetrathiatetralin insbesondere die Differenzen $\Delta IE_{1/2}$ und $\Delta IE_{2/3}$:

M	n/m, J/K	1/2	2/3	3/4	4/5
	$\Delta IE_{n/m}$	1.56	0.63	0.55	0.74
	$\Delta\varepsilon^{MNDO}_{J/K}$	0.80	1.81	0.26	0.88
	ΔSCF	0.97	1.77	0.19	0.93
	$\Delta IE_{n/m}$	1.86	1.07	0.42	0.38
	$\Delta\varepsilon^{MNDO}_{J/K}$	1.49	1.27	0.15	0.09
	ΔSCF	1.72	1.21	0.17	0.05

(5.39)

Nach den Koopmans-Korrelationen (Tab. 5.5) ist keine Präferenz für eine der in Betracht gezogenen Tetrathiatetralin-Strukturen (5.34) zu erkennen (vgl. hierzu Abschnitt 5.3.3).

5.3.2 ESR-Spektrum des Tetrathiatetralin-Radikalkations

Die 1. vertikale Ionisierungsenergie des Tetrathiatetralins von nur 7.47 eV (Tab. 5.5) läßt erwarten, daß durch $AlCl_3/CH_2Cl_2$-Oxidation ein Radikalkation erzeugt werden kann. Die nach der üblichen Methode durchführbare Oxidation liefert jedoch ein überraschendes Resultat: In dem mit kleinem Signal/Rausch-Verhältnis registrierten ESR-Spektrum (Abb. 5.14) tritt nur eine Einzellinie auf; bei Verstärkung um den Faktor 3 tauchen zusätzlich 2 Satellitenpaare auf. Die ESR-Daten seien denen der Radikalkationen von Tetrathiafulvalen[39,40] und p-Dithiin[51] gegenübergestellt (Tab. 5.6).

Zur Deutung des unerwarteten Einlinien-ESR-Spektrums wurden umfangreiche MNDO-open shell-Rechnungen durchgeführt, die vor allem klären sollten, wie bei den isomeren Radikalkationen von Tetrathiatetralin und Tetrathiafulvalen eine vergleichbare ^{33}S-Kopplung bei gleichzeitigem

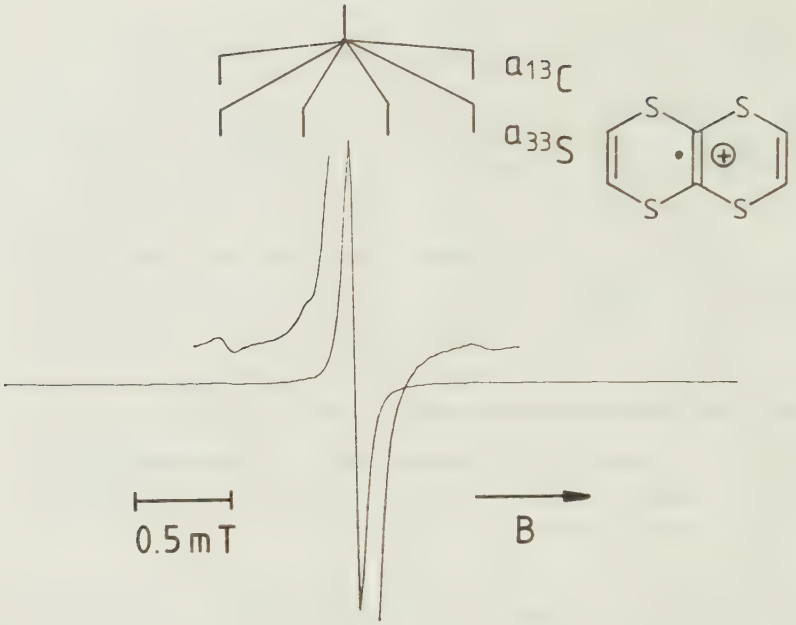
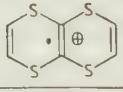
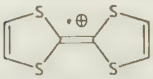


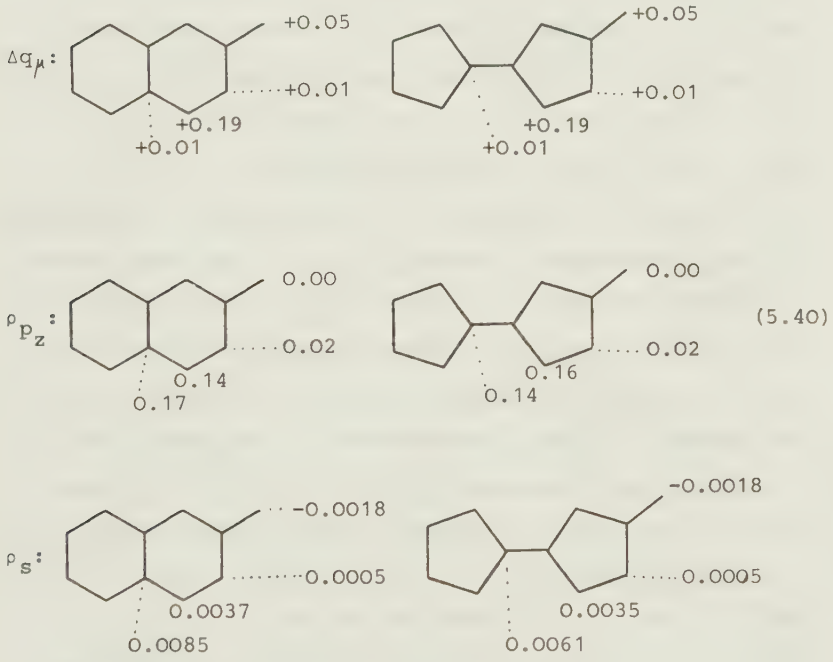
Abb. 5.14 ESR-Spektrum von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin-Radikalkation

Tab. 5.6 ESR-Daten der Radikalkationen von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin, Tetrathiafulvalen[39,40] und p-Dithiin[51] (mT)

$M^{\bullet\oplus}$	g-Faktor	$a_{^1H}$	$a_{^{13}C}$	$a_{^{33}S}$
	2.0082	<0.03 LB_{pp}=0.05	1.251 (2)[a]	0.417 (4)[a]
	2.0081	0.124 (4)		0.42 (4)
	2.0080	0.282 (4)		0.984 (2)

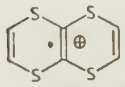
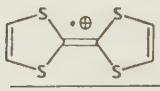
a) Zuordnung unsicher; vgl. Text

beträchtlichem Auseinanderfallen der ^{1}H-Kopplungen zustande kommt. Für das Tetrathiatetralin-Radikalkation wird dabei zunächst planare Struktur angenommen. Die folgenden Diagramme zeigen die Änderung der Ladungsdichten beim Übergang $M \rightarrow M^{\cdot\oplus}$ sowie die np_z- und ns-Spindichten an den einzelnen Zentren:



(5.40)

Nach den MNDO-Diagrammen befindet sich die positive Ladung vor allem an den Schwefel-Zentren und in geringerem Umfang an den H-Atomen. Der Spin konzentriert sich demgegenüber auch an den zentralen C-Atomen (ρ_{p_z}). Aus den s-Spindichten resultieren mit den Standard-Proportionalitätsfaktoren $A_o(^1H)$ = 51 mT, $A_o(^{13}C)$ = 111 mT und $A_o(^{33}S)$ = 97 mT[52] folgende Kopplungen:

	a_H	$a_{^{13}C}$	$a_{^{33}S}$
	-0.090	0.947	0.357
	-0.094	0.673	0.339

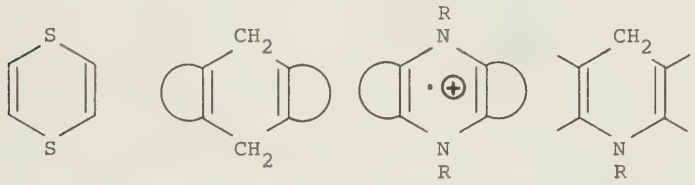
(5.41)

Wie aus dem Vergleich mit den ESR-Daten (Tab. 5.6) ersichtlich, wird die ^{1}H-Kopplung für das Tetrathiafulvalen-Radikalkation zufriedenstellend reproduziert, demgegenüber resultiert für das Tetrathiatetralin-Radikalkation ein viel zu großer Wert. Aus den berechneten Kopplungen $a_{^{13}C}$ und $a_{^{33}S}$ (5.41) ergibt sich für das Tetrathiatetralin-Radikalkation die Möglichkeit einer alternativen Zuordnung der Satellitenpaare, da von dem für I = 3/2 zu erwartenden ^{33}S-Quartett nur die beiden Außenlinien sicher zu erkennen sind (Abb. 5.14): Diese könnten auch von einem ^{13}C-Dublett mit dreifacher Kopplung oder aus einer Überlagerung stammen. Die üblichen Abschätzungen der Satelliten-Intensität nach den Isotopenhäufigkeiten werden im vorliegenden Fall durch Linienbreiteneffekte erschwert: Bereits der Tieffeld-Satellit zeigt verdoppelte "peak to peak"-Linienbreite gegenüber dem Hauptsignal (Abb. 5.14). Für das Tetrathiafulvalen-Radikalkation ist die Zuordnung weniger zweideutig, da für die ^{13}C-Kopplung ein kleinerer Wert berechnet wird. Nach den bisherigen Betrachtungen bedarf vor allem der zu groß berechnete Wert der ^{1}H-Kopplung im Tetrathiatetralin-Radikalkation einer weiteren Klärung.

5.3.3 Diskussion der Strukturen von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin und seinem Radikalkation

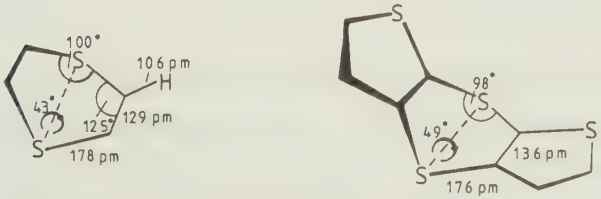
Tetrathiatetralin gehört wie p-Dithiin zu den carbo- und heterocyclischen Sechsringen, für die nichtplanare Strukturen in der Literatur diskutiert werden:

(5.42)



(48) (53) (54) (55)

Während für 1,4-Cyclohexadien aufgrund von IR- und NMR-Spektren sowie von quantenmechanischen Rechnungen eine planare Struktur gefordert wird, erweist sich sein Dibenzo-Derivat, 9,10-Dihydroanthracen, als gewinkelt[53]. Für p-Dithiin[48] und für sein Dibenzo-Derivat Thianthren[49] sowie für Dithieno[2,3-b;3',2'-e]-p-dithiin[34] oder Dithieno[2,3-b;2',3'-e]-p-dithiin[34] ergeben Röntgenstrukturanalysen jeweils Nichtplanarität, z.B.:



(5.43)

Unabhängig von Packungseinflüssen im Kristall wird eine nichtplanare Struktur durch folgende Effekte begünstigt:

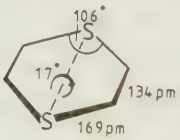
— Der CSC-Bindungswinkel kann durch Abknickung verkleinert und so seinem Idealwert von 90-95° genähert werden.

— Das 8π-System des p-Dithiins erfordert die Besetzung eines formal antibindenden Molekülorbitals $\pi_4(B_{1u})$:

$\pi_4(B_{1u})$ (5.44)

Seine Energie kann durch Verringerung der $p_z(C)/p_z(S)$-Überlappung gesenkt werden.

Dagegen führt Geometrie-Optimierung der MNDO-Gesamtenergie zu einem Minimum für eine fast planare Struktur:

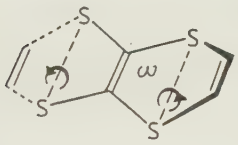


ΔH_f^{MNDO} = 128 kJ/Mol (5.45)

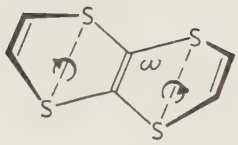
Auch die übrigen Geometrie-Parameter zeigen Abweichungen zur Röntgen-Struktur (5.43), für die mit ΔH_f = 212 kJ/Mol eine deutlich höhere Bildungsenthalpie berechnet wird. Eine Struktur, in der neben den optimierten Abständen und Bindungswinkeln aus (5.45) der Abknickungswinkel von 43° aus (5.43) verwendet wird, liegt noch um etwa 16 kJ/Mol über der Struktur (5.45). Angemerkt sei, daß die CS-Bindungslänge der MNDO-optimierten Struktur (5.45) der experimentell bestimmten für Thiophen, d_{CS} = 172 pm[56], vergleichbar ist.

Für 1,4,5,8-Tetrathiatetralin und sein Radikalkation liefern geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen zunächst

folgende Strukturen:



(C_{2h}^{Y})



(C_{2v}^{Z}) (5.46)

	ω	ΔH_f^{MNDO}
M	13°	231
$M^{\cdot\oplus}$	9°	1020

	ω	ΔH_f^{MNDO}
M	8°	228
$M^{\cdot\oplus}$	5°	1020

(kJ/Mol)

Bei schrittweiser Variation von ω zeigt sich allerdings, daß das Potential sehr flach verläuft und daher die Minima offenbar nicht in jedem Fall korrekt lokalisiert werden konnten. In Tab. 5.7 sind die MNDO-Bildungsenthalpien für M und $M^{\cdot\oplus}$ sowie die berechneten ESR-Kopplungskonstanten zusammengefaßt, die bei vorgegebenem ω durch Optimierung der restlichen Geometrie-Parameter erhalten werden. In Abb. 5.15 sind diese Ergebnisse nochmals graphisch dargestellt.

Diese Daten sollen abschließend wie folgt kommentiert werden:

— Tetrathiatetralin erweist sich als außerordentlich flexibel gegenüber Deformation zwischen Sessel- und Wannenform (5.34). Eine Verdrillung um 30° erfordert jeweils nur etwa 2-5 kJ/Mol (vgl. Tab. 5.7). Energieminima sind in diesem Bereich nur schwer lokalisierbar.

— Das Radikalkation ist offensichtlich etwas starrer und auf einen Bereich von etwa $\omega = 0^{\circ}$ bis $\omega = 20^{\circ}$ beschränkt.

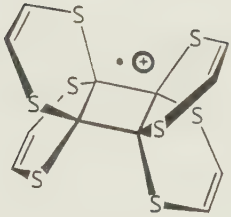
Tab. 5.7 MNDO-Bildungsenthalpien (kJ/Mol) von 1,4,5,8-Tetrathiatetralin (M) und seinem Radikalkation ($M^{\cdot\oplus}$) als Funktion des Verdrillungswinkels ω sowie ESR-Kopplungskonstanten des Radikalkations (mT)

	Symmetrie	C_{2h}^{y}			D_{2h}	C_{2v}^{z}		
M	ω	30^{o}		15^{o}	0^{o}	15^{o}		30^{o}
	ΔH_f	232		228	230	229		233
	Symmetrie	C_{2h}^{y}			D_{2h}	C_{2v}^{z}		
$M^{\cdot\oplus}$	ω	60^{o}	40^{o}	25^{o}	0^{o}	20^{o}	40^{o}	60^{o}
	ΔH_f	1164	1063	1035	1021	1031	1068	1178
	a_H	+0.018	-0.044	-0.073	-0.090	-0.057	+0.028	+0.100
	$a_{^{33}S}$	0.287	0.329	0.342	0.357	0.366	0.397	0.327
	$a_{^{13}C}$	0.606	0.791	0.866	0.947	0.980	1.14	1.317

Das interessanteste Ergebnis ist der Verlauf der ^{1}H-Kopplung, die bei größerer Deformation ihr Vorzeichen wechselt (Abb. 5.15 und Tab. 5.7). Eine Erklärung des unerwartet aufgefundenen Einlinien-ESR-Spektrums (Abb. 5.14), d.h. der hier nicht aufgelösten Wasserstoff-Kopplungen könnte dann - allerdings spekulativ - mit mindestens 4 alternativen Argumenten gegeben werden:

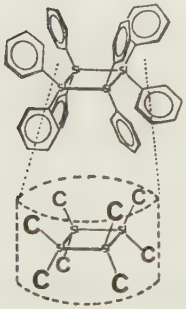
(I) Die MNDO-Rechnungen geben die Spin-Lokalisation im $S_2C\overset{\cdot\oplus}{\text{---}}CS_2$-Bereich nicht richtig wieder.

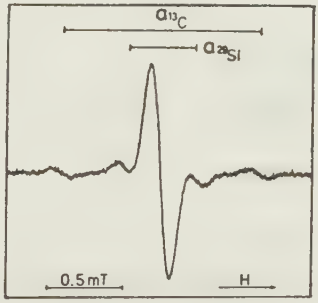
(II) Das Tetrathiatetralin-Radikalkation verändert sich chemisch, z.B. durch Dimerisation könnte sich ein ringsum S-substituiertes Cyclobutan-Radikalkation bilden:



(5.47)

welches - wie das Octaphenylcyclotetrasilan-Radikalanion[11] - infolge fehlender α-Wasserstoffe nur ein Einlinien-ESR-Spektrum ergibt:





(5.48)

Eine MNDO-Berechnung für das dimere Radikalkation liefert jedoch eine Bildungsenthalpie ΔH_f^{MNDO} = 1480 kJ/Mol, die deutlich über der von M + $M^{\cdot\oplus}$ (ΔH_f^{MNDO} = 1250 kJ/Mol) liegt; zugleich werden aufgelöste ^{1}H-Kopplungen a_H^{MNDO} = 0.079 mT vorausgesagt.

(III) Die Konformation des Radikalkations könnte durch Lösungsmittel-Wechselwirkung derart fixiert werden, daß bei $\omega \sim 30^o$ (C_{2v}^z) die Kopplung $a_H \sim 0$ wird.

(IV) Bevorzugt wird jedoch die Annahme einer dynamischen Mittelung, die infolge einer fluktuierenden Molekülstruktur die Kopplung a_H zwischen positiven und negativen Werten wechseln läßt.

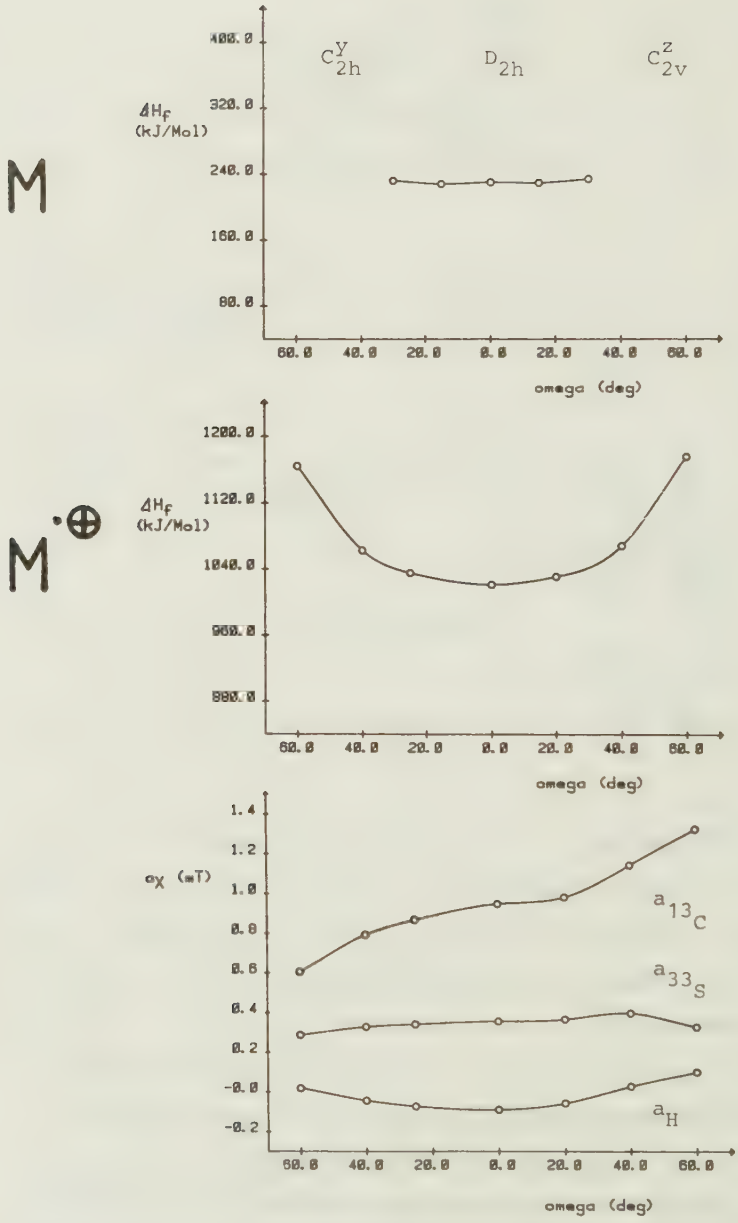


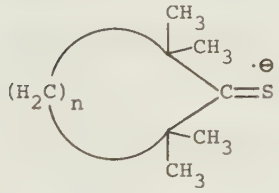
Abb. 5.15 MNDO-Bildungsenthalpien und -Kopplungskonstanten für 1,4,5,8-Tetrathiatetralin (M) und sein Radikalkation ($M^{\cdot\oplus}$) als Funktion des Winkels ω

5.4 Zur Interpretation der Einsignal-ESR-Spektren von Trithiocarbonat-Radikalanionen

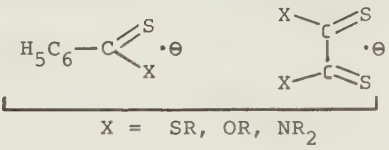
5.4.1 Ausgangspunkt und ESR-Daten

Wie das vorstehend (Abschnitt 5.3) diskutierte 1,4,5,8-Tetrathiatetralin-Radikalkation ergeben auch zahlreiche Trithiocarbonat-Radikalanionen ESR-Spektren mit nur einem unaufgelösten Hauptsignal geringer Breite.
Allgemein liefern Thiocarbonyl-Verbindungen stabile Radikalanionen, z.B.:

(5.49)



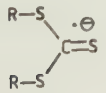
(57)



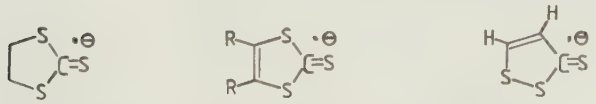
X = SR, OR, NR_2

(58) (59)

Im eigenen Arbeitskreis wurden von Dr. G. Brähler[60] und Dr. A. Tabatabai[61] eine Anzahl von Radikalanionen hergestellt, welche die Trithiocarbonat-Einheit oder verwandte Strukturelemente enthalten, z.B.:

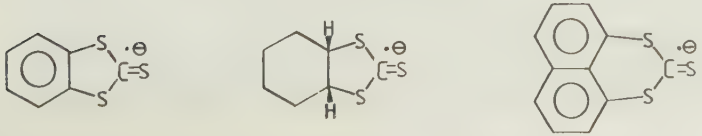


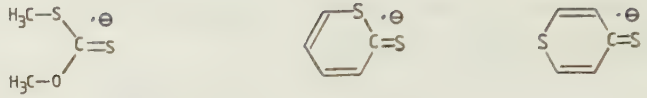
(R = CH_3, C_2H_5, $CH_2CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, $(CH_2)_3$)



(5.50)

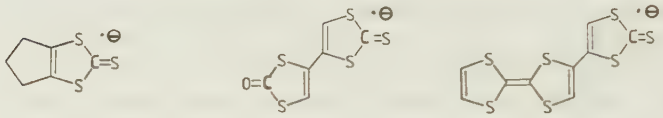
(R = H, SCH_3, $(CH_2)_3$)





(5.51)

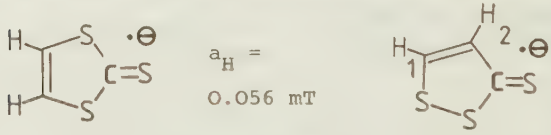
Die ESR-Spektren folgender zusätzlich hergestellter Trithiocarbonat-Radikalanionen werden beschrieben:



(5.52)

Ziel der nachstehenden Ausführungen ist es, die ungewöhnlichen ESR-Spektren dieser Radikalanionen zusammenfassend zu diskutieren. Hierzu werden zunächst in Tab. 5.8 die ESR-Daten ausgewählter Radikalanionen von offenkettigen und cyclischen Trithiocarbonaten sowie verwandten Verbindungen vorgestellt. Eine erste Inspektion läßt bereits folgende Grundzüge erkennbar werden:

— Die Isomeren $C_3H_2S_3$, Isotrithion und Trithion, liefern Radikalanionen mit unterschiedlicher Spinverteilung:



a_H = 0.056 mT

$a_H(1)$=0.950

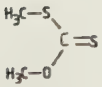
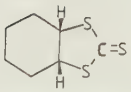
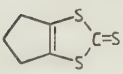
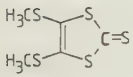
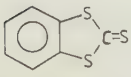
$a_H(2)$=0.274

(5.53)

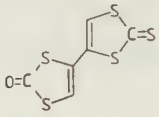
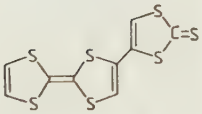
Wie ersichtlich beträgt die ^{1}H-Kopplung im Trithiocarbonat-Radikalanion nur ein Siebzehntel der größeren und ein Fünftel der kleineren ^{1}H-Kopplungen im Trithion-Radikalanion.

— Allgemein sind die ^{1}H-Kopplungen in den resultierenden Radikalanionen $(RS)_2C=S^{\cdot\ominus}$ außerordentlich klein (Tab. 5.8). Häufig resultiert ein Einsignal-Spektrum, dessen Linienbreite als Obergrenze der Kopplungskonstanten a_H

Tab. 5.8 ESR-Daten ausgewählter Trithiocarbonat-Radikal anionen sowie von Vergleichsverbindungen; erzeugt durch Elektrolyse in CH_3CN/DMF unterhalb 240 K

$M^{\cdot\ominus}$	Kopplungen	Linienbreite	g-Faktor
A. Dialkyl-Derivate			
R:			
CH_3	0.052 (6H) 3.87 ($1^{13}C$) 0.89 ($2^{13}C$)	0.03	2.0078
C_2H_5	-	0.12	2.0082
	0.46 (3H) 7.13 ($1^{13}C$) 1.42 ($n^{13}C$)[b]	0.02	2.0057
	-	0.015	2.0070
	-	0.1	2.0075
	0.063 (2H) 5.65 ($1^{13}C$)	0.03	2.0070
B. Trithione			
	0.056 (2H)	0.025	2.0073
	5.3 ($1^{13}C$)	0.083	2.0073
	-	0.065	2.0072
	5.57 ($1^{13}C$)	0.035	2.0073

Tab. 5.8 (Fortsetzung)

$M^{\cdot\ominus}$	Kopplungen	Linienbreite	g-Faktor
	-	- a	g_1= 2.0021 g_2= 2.0063 g_3= 2.0112
		a	g_1= 2.0014 g_2= 2.0056 g_3= 2.0108
C. Vergleichs-Radikalanionen			
	0.95 (1H) 0.274(1H)	-	-
	0.726(2H) 0.241(2H)	-	-
	0.158 0.246 0.514 0.861 (1H)	-	-

a) vgl. Abschnitt 5.4.2

b) vgl. Abschnitt 5.4.4

teilweise nur etwa 0.01 mT festsetzt.

— Demgegenüber werden bei guter ESR-Spektren-Qualität - insbesondere bei vergleichsweise stabilen Radikalanionen - ^{13}C-Satelliten mit beträchtlichen Kopplungen von 4 bis 5 mT registriert (Tab. 5.8). Zusammen mit den g-Faktoren im Bereich 2.007 bis 2.008 deutet dies darauf hin, daß ein erheblicher Teil der Spindichte am Thiocarbonyl-C-Atom konzentriert sein muß. Bei manchen offenkettigen Trithiocarbonaten (5.50) tritt ein zweites Satellitenpaar mit etwa 1 mT Kopplung auf (Tab. 5.8), das ebenfalls einer ^{13}C-Isotopenkopplung zuzuordnen ist.

— ^{33}S-Kopplungen waren dagegen nicht in natürlicher Häufigkeit zu beobachten.

Nach einer Vorstellung der zusätzlich untersuchten Trithiocarbonat-Radikalanionen (5.52; Abschnitt 5.4.2) soll anhand von MNDO-open shell-Rechnungen versucht werden, die ungewöhnlichen ESR-Kopplungen einiger ausgewählter cyclischer (Abschnitt 5.4.3) und offenkettiger (Abschnitt 5.4.4) Trithiocarbonat-Radikalanionen zu interpretieren. Ausgangspunkt sind insbesondere folgende Fragestellungen: Können die ESR-Daten jeweils monomeren, in der Bruttozusammensetzung unveränderten Trithiocarbonat-Radikalanionen zugeordnet werden ? Wenn ja, welche Strukturänderungen begleiten den Elektronen-Transfer ? Besteht insbesondere eine Möglichkeit zur Oligomerisierung, gegebenenfalls unter Bildung von Biradikalen, und welche anderen radikalischen Zerfallsprodukte könnten entstehen (Abschnitt 5.4.5) ?

5.4.2 Eigene Untersuchungen an Trithiocarbonat-Radikalanionen

Zunächst sollen ESR-Messungen an den Radikalanionen (5.52) beschrieben werden. Die Ausgangssubstanzen hierzu wurden von Dr. R.R. Schumaker, IBM San José, zur Verfügung gestellt. Zur Radikalanionen-Erzeugung wurden die Verbindungen jeweils der Elektrolyse in $CH_3CN/R_4N^{\oplus}NO_3^{\ominus}$ bei 200-230 K unter Verwendung einer besonderen Elektrolysezelle (vgl. Exp. Teil) in der ESR-Cavity unterworfen.

Cyclopentenylen-trithiocarbonat-Radikalanion:
Das unverstärkte ESR-Spektrum bei der Meßtemperatur von 220 K (Abb. 5.16:A) zeigt neben einer Verunreinigung bei hohem Feld lediglich eine Einzelbande, die mit ihrer relativ großen "peak to peak"-Linienbreite von 0.083 mT allerdings eine Kopplung < 0.03 mT überdecken könnte. Zehnfache Verstärkung liefert einen Tieffeld-Satelliten im Abstand von 2.65 mT von der Hauptlinie mit einer Intensität von etwa 0.7 % der Hauptbande. Der zugehörige Hochfeld-Satellit ist, offenbar infolge einer auch in vergleichbaren Spektren[58,60,61] zu beobachtenden Verbreiterung, nicht erkennbar. Die ESR-Daten (Tab. 5.8) liegen im Erwartungsbereich.

Radikalanionen von 4-(1,3-Dithiol-2-on-4-yl)-1,3-dithiol--2-thion und (1,3-Dithiol-2-thion-4-yl)-tetrathiafulvalen:
Ihre ESR-Spektren ließen sich in Lösung nicht vermessen; erst bei 200-210 K und weitestgehend eingefrorenem Lösungsmittel treten Konturen auf (Abb. 5.16: B und C), wie sie für in Gläser oder polykristalline Feststoffe eingeschlossene Radikale typisch sind. Die Signale verschwinden,

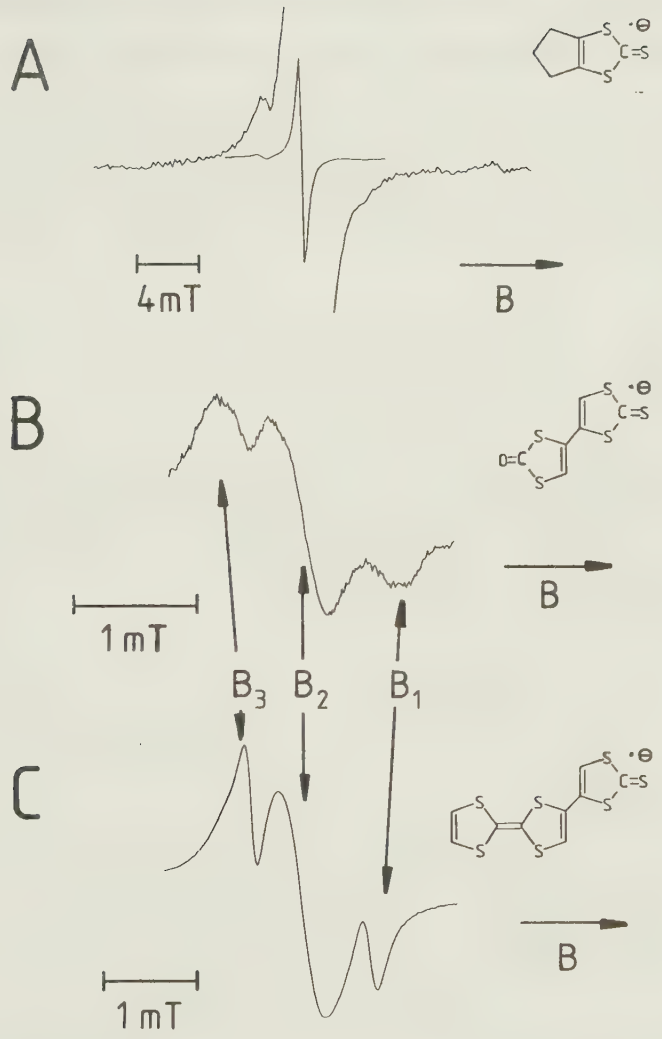
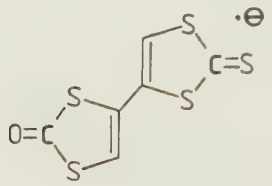


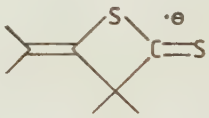
Abb. 5.16 ESR-Spektrum von Cyclopentenylen-trithiocarbonat-Radikalanion bei 220 K (A). ESR-Spektren in eingefrorenem Lösungsmittel der Radikalanionen von 4-(1,3-Dithiol-2-on-4-yl)-1,3-dithiol-2-thion bei 210 K sowie von (1,3-Dithiol-2-thion-4-yl)-tetrathiafulvalen bei 200 K (B und C).

sobald man die Radikalprobe bei anliegender Elektrolysespannung auf etwa 230 K erwärmt, so daß sich das Lösungsmittel verflüssigt. Aus den in Abb. 5.16 durch Pfeile markierten Feldwerten B_1, B_2 und B_3 (Nulldurchgang der Mittelbande sowie Maximum der Tieffeld- und Minimum der Hochfeldbande) können mittels der Mikrowellenfrequenz ν_o nach der Formel[62]

$$g_i = \frac{h\nu_o}{\beta B_i} \qquad (5.54)$$

die Hauptwerte des g-Tensors berechnet werden (Tab. 5.8), der die orientierungsabhängige Wechselwirkung des Radikals mit dem Magnetfeld beschreibt. Messungen am Radikalanion der strukturell vergleichbaren Substanz (5.55)[58] ergaben praktisch übereinstimmende Werte:



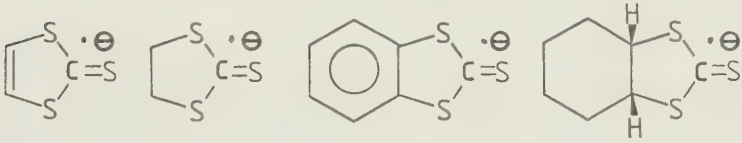


g_1 =	2.0021	2.0023	(5.55)
g_2 =	2.0063	2.0063	
g_3 =	2.0112	2.0111	

Dies legt die Deutung nahe, daß offenbar auch in den hier untersuchten Radikalanionen das freie Elektron überwiegend in der Isotrithion-Hälfte der Moleküle lokalisiert ist.

5.4.3 MNDO-, ab initio- und Xα-Berechnungen an cyclischen Trithiocarbonaten und ihren Radikalanionen

Die Ermittlung von Ladungs- und Spindichte-Verteilungen in Trithiocarbonat-Radikalanionen beginnt zweckmäßig mit MNDO-Rechnungen an cyclischen Derivaten mit eingeschränkter konformerer Beweglichkeit:

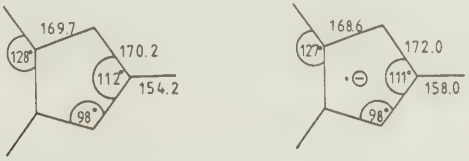

(5.56)

HMO- und INDO-Rechnungen waren bereits von Dr. G. Brähler[60] begonnen worden; ihre Ergebnisse werden im folgenden mitberücksichtigt. Für Isotrithion wurden zusätzlich eine ab initio- sowie eine Xα-Rechnung mit dem Ziel durchgeführt, einen Maßstab zur Beurteilung der MNDO-Spindichten zu erhalten. Die Rechenergebnisse sollen in der Reihenfolge (5.56) diskutiert werden.

Isotrithion

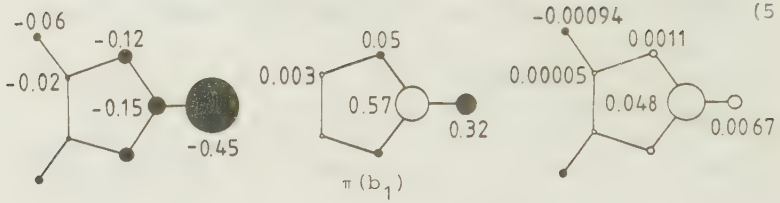
Für dieses einfachste Trithiocarbonat-Radikalanion ergeben geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen im Vergleich zur neutralen Ausgangsverbindung folgende Strukturparameter, Ladungsdichten sowie π- und s-Spindichten:

ΔH_f^{MNDO} (kJ/Mol): 159 -28



(5.57)

$\Delta q_\mu(M^{\bullet\ominus}\text{-}M)$: $(c_{J\mu}^{MNDO})^2$: ρ_s: (5.58)



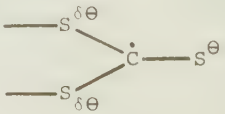
Folgende Anmerkungen seien ergänzend angeführt:

— Die Elektroneneinlagerung bewirkt zwar nur geringfügige Strukturänderungen, führt jedoch zu einer Energieabnahme um etwa 187 kJ/Mol. Die Elektronenaffinität ist somit - im Gegensatz zu den meisten aromatischen Systemen - positiv.

— Das einfach besetzte Molekülorbital der Symmetrie b_1 (5.58) ist praktisch im Bereich der CS_3-Gruppe lokalisiert. Abweichend vom einfachen MO-Bild entspricht die Änderung der Atomladungen nicht dem Orbital-Koeffizienten-Muster: 45 % der hinzutretenden Ladung sind am Thiocarbonyl-Schwefel zentriert.

— Erwartungsgemäß werden die größten s-Spindichten ebenfalls im CS_3-Teil angetroffen. Der extreme s-Spindichte-Wert am Thiocarbonyl-C-Atom muß dabei durch die Nachbarschaft der π-Spindichte tragenden Schwefelzentren zustande kommen, da er zu einer höheren ^{13}C-Kopplung als im Methylradikal mit der π-Spindichte $\rho_\pi = 1$ führen sollte.

Ladungs- und Spindichte-Verteilung legen folgende Formulierung des radikalischen Zentrums nahe:



(5.59)

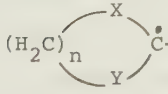
Für Radikale mit vergleichbarer Struktur, z.B. solche mit Substituenten, die wie -F, -OR oder -SR "freie" Elektronenpaare aufweisen, an einem radikalischen C-Zentrum, lassen sich aus ESR-Kopplungsparametern Hinweise auf Nichtplanarität am C-Atom entnehmen: So nehmen z.B. die ^{13}C-Kopplungen in fluorsubstituierten Methylradikalen mit steigender Anzahl der Fluorsubstituenten n beträchtlich zu:[63]

$\bullet CF_nH_{3-n}$:

n =	0	1	2	3	
$a_{^{13}C}$	3.85	5.48	14.88	27.16	(mT)

(5.60)

Die Sauerstoff- und Schwefel-Heterocyclen-Radikale (5.61) mit X,Y = S,O zeigen eine unerwartete Variation der α-Wasserstoff-Kopplung mit der Ringgröße:[64]

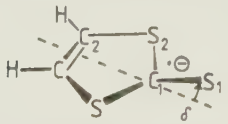


(X=Y=O)

n =	2	3	4	5	
$a_{^{13}C}$	0.217	0.0	0.037	0.0	(mT)

(5.61)

Der Einfluß einer derartigen Deformation auf die Bildungsenthalpie und die Kopplungskonstanten von Isotrithion wurde mit MNDO-open shell-Rechnungen verfolgt, wobei jeweils alle restlichen Strukturparameter optimiert werden:



(ΔH_f^{MNDO}: kJ/Mol) (5.62)

δ (°)	ΔH_f^{MNDO}	a_H	$a_{^{13}C}^{(1)}$	$a_{^{13}C}^{(2)}$	$a_{^{33}S}^{(1)}$	$a_{^{33}S}^{(2)}$	(mT)
0	-28	-0.048	5.33	0.006	0.651	0.106	
10	-27	-0.043	6.12	0.013	0.628	0.144	
20	-23	-0.035	7.99	0.035	0.571	0.223	
30	-14	-0.021	10.1	0.068	0.485	0.305	

Das Minimum der Bildungsenthalpie liegt bei planarer Anordnung; eine Deformation bis zu $\delta = 20^{\circ}$ bewirkt allerdings nur einen Energieanstieg um etwa 5 kJ/Mol. Die ^{13}C-Kopplung des Thiocarbonyl-Kohlenstoffs (5.62: 1) steigt bei Abknickung an, die ^{1}H-Kopplung nimmt demgegenüber ab. Die in Lösung gemessenen Kopplungskonstanten können dann näherungsweise durch eine Mittelung über die unterschiedlichen Geometrien abgeschätzt werden. Dabei ist der Boltzmann-Faktor $e^{-\Delta H/RT}$ mit $RT \approx 2.5$ kJ/Mol ($T = 300$ K) einzusetzen, d.h. es sind nur solche Deformationen zu berücksichtigen, die die Bildungsenthalpie um maximal 4-9 kJ/Mol ansteigen lassen. Nach den Werten (5.62) sind ^{1}H- und ^{13}C-Kopplungen von etwa 0.04 bzw. 6.0 mT zu erwarten, d.h. nur graduelle Verschiebungen. Die gemessene ^{1}H-Kopplung wird recht gut wiedergegeben, die experimentell nicht bestimmte ^{13}C-Kopplung fällt zumindest in den von anderen Trithiocarbonat-Radikalanionen eingegrenzten Bereich (vgl. Tab. 5.8).
Um die MNDO-Ergebnisse durch qualitativ höherwertige Rechenmethoden abzusichern, wurde mit dem ab initio-Programm von MEYER und PULAY[65] eine UHF-SCF-Rechnung durchgeführt, der die MNDO-optimierte Struktur sowie eine HUZINAGA-Basis[66] zugrundegelegt wurden:

H :	3 s			6	
C :	7 s	Kontraktion	4+1+1+1	12	
	3 p	"	2+1	18	(5.63)
S :	10 s	"	6+1+1+1+1	15	
	6 p	"	4+1+1	27	
				78 Orbitale	

Die Kopplungskonstanten sind hierbei unmittelbar

aus den Spindichte-Werten am Kernort zugänglich:[71)]

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_n \beta_n \rho_S(n)$$

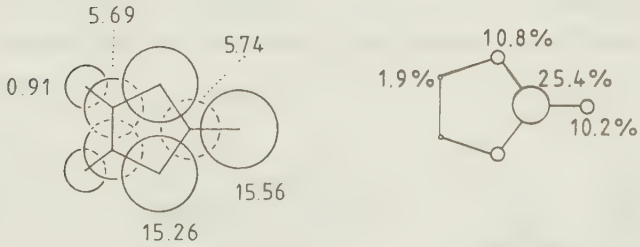
$$a_H = -0.112 \quad a^{(1)}_{^{13}C} = 6.91 \quad a^{(1)}_{^{33}S} = 1.05 \quad (mT) \qquad (5.64)$$

$$a^{(2)}_{^{13}C} = 0.119 \quad a^{(2)}_{^{33}S} = -0.043$$

In Anbetracht der nicht allzu großen Basis kann die Übereinstimmung mit den MNDO-Werten (5.62) als ausreichend bezeichnet werden.

Von einer zusätzlichen SCF-Xα-Rechnung (vgl. Kap. 6) sollen hier lediglich die Gesamtladungen an den einzelnen Atomen, die Verteilung des Elektrons im einfach besetzten Molekülorbital sowie die analog zu (5.64) berechnete ^{1}H-Kopplung angeführt werden. Die Ladungsangaben beziehen sich auf die in (5.65) maßstäblich wiedergegebenen Sphären um die einzelnen Zentren:

Q_{total}: $\pi(b_1)$:



(5.65)

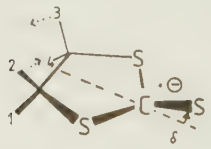
Zusätzlich treten Ladungen außerhalb der "inneren" Sphären auf, die jeweils zur Gesamtzahl 69 der Elektronen im Molekül bzw. auf 100 % ergänzen. Soweit diese Zahlen mit den MNDO-Daten (5.62) vergleichbar sind, weisen sie wie diese auf eine Negativierung der C=S-Gruppe sowie eine Konzentrierung des freien Elektrons in der CS_3-Gruppe hin.

Die ^{1}H-Kopplung wird mit a_H = 0.079 mT wiederum ungefähr richtig wiedergegeben.

Festzuhalten bleibt, daß die gemessene ^{1}H-Kopplung bei Annahme einer planaren Struktur durch die MNDO-open shell-Rechnungen gut reproduziert wird und sich bei Abknickung der C=S-Gruppierung (5.62) nur mäßig verkleinert. Bis zu einem Knickwinkel von ca. 20-25^o besteht weitgehende Flexibilität. Ab initio- und Xα-Rechnungen bestätigen die MNDO-Ergebnisse zumindest bis auf einen Faktor 1.5 bis 2. Somit sollten für die übrigen Moleküle ebenfalls Abschätzungen der Kopplungskonstanten nach MNDO möglich sein.

Ethylentrithiocarbonat

Das ESR-Spektrum des Radikalanions (Tab. 5.8) besteht nur aus einer Linie sehr geringer Breite, die etwa 0.005 mT (!) als obere Grenze der ^{1}H-Kopplung festsetzt. Zur Erklärung der ESR-Befunde wurde Abknickung der C=S-Gruppe wie in (5.62) angenommen und die übrige Molekülgeometrie unter Einschluß der in nachstehender Strukturformel eingezeichneten konformativen Verdrillung optimiert:



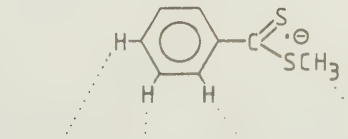
(ΔH_f^{MNDO}: kJ/Mol) (5.66)

δ (^{o})	ΔH_f^{MNDO}	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4
0.5	-137	0.00024	0.00049	0.00029	0.00045
10	-136	-0.00035	0.00088	0.00057	0.00008
20	-133	-0.00083	0.00112	0.00090	-0.00038
30	-122	-0.00115	0.00120	0.00103	-0.00065

Für planare Anordnung berechnet man eine zu große Kopplung von 0.019 mT aus dem Mittelwert der Spindichten. Bei Abknicken der C=S-Gruppe um den Winkel δ nehmen die Spindichten an den "zugewandten" Zentren 2 und 3 zu und an den "abgewandten" Zentren 1 und 4 ab. Nach den ΔH_f^{MNDO}-Werten sollte bis etwa 20^o wiederum das "Durchschwingen" aktiviert sein, wodurch aus den gemittelten Spindichten ein kleiner positiver Wert der Kopplung resultieren würde. Für dieses Radikalanion bieten sich jedoch noch andere Erklärungen an (Abschnitt 5.4.5). Die experimentell nicht beobachtete ^{13}C-Kopplung wird für $\delta = 0^o$ zu $a_{^{13}C} = 5.32$ mT berechnet.

Benzotrithiocarbonat

Das Radikalanion dieses Trithiocarbonats liefert wie das des Ethylen-Derivats ein Einsignal-ESR-Spektrum mit der sehr kleinen Linienbreite von 0.035 mT. Die hieraus abschätzbaren ^1H-Kopplungen $a_H \leq 0.015$ mT sind für ein Benzol-Derivat unerwartet gering - wie z.B. der Vergleich mit denen des Radikalanions von Dithiobenzoesäureester belegt:[57]

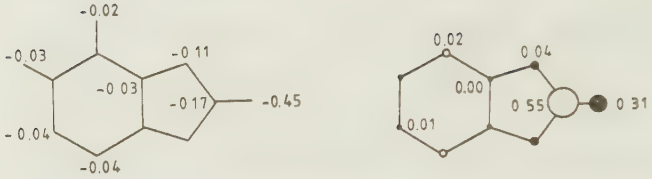


(5.67)

a_H: 0.448 0.108 0.344 0.108 (mT)

Die gemessene ^{13}C-Kopplung beträgt 5.57 mT (Tab. 5.8). MNDO-closed und open shell-Berechnungen ergeben folgende Ladungsdichte-Änderungen sowie Koeffizientenquadrate für das einfach besetzte Molekülorbital:

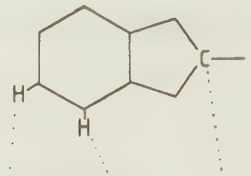
$\Delta q_\mu (M^{\cdot\ominus}-M)$: $(c_{J_\mu}^{MNDO})^2$:

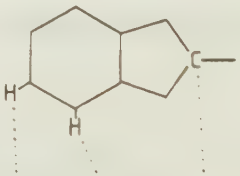


(5.68)

Die s-Spindichten aus einer INDO-Rechnung reproduzieren die verschwindend kleinen Werte der ^{1}H-Kopplungen.[60] Demgegenüber ergeben MNDO-UHF-Rechnungen keine zufriedenstellenden Resultate: Für den Spinquadrat-Operator, der in einem Dublett-Zustand einen Erwartungswert von 0.75 aufweisen sollte, wird ein Wert von 1.46 berechnet, ein Resultat, das die Beimischung von Zuständen höherer Multiplizität anzeigt. Zusätzlich wurden Spindichte-Werte mit einem um ein CI-Verfahren erweiterten MNDO-Programm (Kap.6) berechnet; sie seien den Ergebnissen aus der erwähnten INDO-Rechnung gegenübergestellt:

INDO: MNDO /CI:





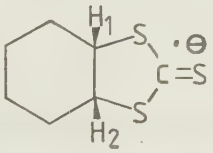
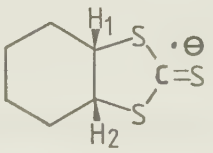
(5.69)

a_X: -0.002 -0.009 4.99 -0.019 -0.011 4.19 (mT)

Offenbar stimmen die MNDO-CI-Ergebnisse mit dem ESR-Befund (Tab. 5.8) weniger gut überein, konnten jedoch wegen der erforderlichen langen Rechenzeiten nicht auf ihre Veränderung bei Abknickung der C=S-Gruppe untersucht werden.

Cyclohexan-Trithiocarbonat

Die ESR-Daten des zugehörigen Radikalanions (Tab. 5.8) stören das bis dato einheitliche Bild: Im Gegensatz zum chemisch verwandten Ethylentrithiocarbonat-Radikalanion tritt hier eine meßbare Kopplung auf. Die Identität des Radikalanions wird zusätzlich durch eine ^{13}C-Kopplung im Erwartungsbereich gesichert (vgl. Tab. 5.8). MNDO- und INDO-Rechnungen liefern dagegen übereinstimmend zu kleine Kopplungskonstanten:

INDO:  MNDO:  (5.70)

$a_H^{ber}(1) = 0.038$ $\quad a_H^{ber}(1) = 0.028$ (mT)

$a_H^{ber}(2) = 0.006$ $\quad a_H^{ber}(2) = 0.010$

Nach der MNDO-Optimierung liegt das Minimum der Gesamtenergie bei einer Struktur mit verdrilltem Fünfring, in welcher die koppelnden Wasserstoffe nicht äquivalent sind. Die Barriere zwischen den beiden möglichen Konformationen ist vermutlich sehr klein; etwa beim Ethylentrithiocarbonat-Radikalanion in der Struktur (5.66) bewirkt die Einebnung des Fünfrings einen berechneten Energieanstieg um ca. 0.5 kJ/Mol. Bei Berücksichtigung des Durchschwingens der C=S-Gruppe analog zu (5.66) ist eher eine weitere Verkleinerung der Kopplungen zu erwarten, weshalb die unterschiedlichen ^1H-Kopplungskonstanten in beiden Radikalanionen eine andere Ursache haben müssen.

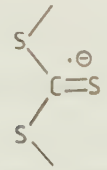
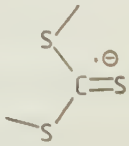
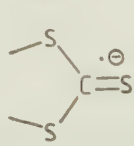
5.4.4 MNDO-Rechnungen an offenkettigen Trithiocarbonat-Radikalanionen

Unter den Beispielen dieser Substanzklasse (Tab. 5.8) sollen Dimethyltrithiocarbonat und Dimethyl-O,S-dithiocarbonat näher betrachtet werden, die beide aufgelöste ^{1}H-Kopplungen zeigen. Für die übrigen Dialkyl- und Diaryl-Trithiocarbonate aus Tab. 5.8 gilt:

— Es werden meist 2 Satelliten-Paare mit Kopplungskonstanten von etwa 4 mT bzw. 1 mT beobachtet, die nach ihren Intensitäten von etwa 1 % bzw. 2 % des Hauptsignals einer oder zwei ^{13}C-substituierten Positionen entsprechen.

— Die ^{1}H-Kopplungen bleiben unaufgelöst, unter den etwa 0.1 mT breiten Signalen können allerdings Kopplungen bis zu etwa 0.04 mT verdeckt sein.

Überlegungen zur Struktur der Radikalanionen müssen als mögliche Deformationen die Abknickung des C=S-Gruppe - hier besser als Pyramidalisierung der Trithiocarbonat-Einheit zu bezeichnen - sowie die Rotation um die C-S-Einfachbindungen berücksichtigen, die bei planarer Anordnung zu drei Konformeren führt:

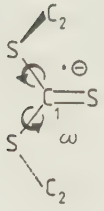




(5.71)

	cis/cis	cis/trans	trans/trans	
ΔH_f^{MNDO}:	-153	-138	-97	(kJ/Mol)

Nach den MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} ist

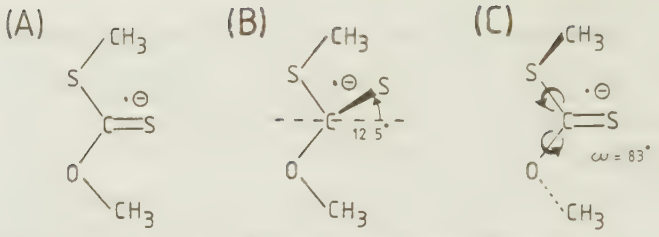
das cis/cis-Konformere am stabilsten; hiervon ausgehend erhält man bei Rotation um beide C-S-Bindungen mit gleichem Drehwinkel nach MNDO folgende Bildungsenthalpien und Kopplungskonstanten:



ω (°)	ΔH_f^{MNDO}	$\overline{a}_H$	$a_{^{13}C}^{(1)}$	$a_{^{13}C}^{(2)}$	
0	-153	0.010	5.50	0.023	(mT)
20	-153	0.021	5.39	0.091	(5.72)
40	-155	0.067	5.17	0.279	
60	-156	0.097	4.95	0.528	
80	-156	0.129	4.62	0.722	

Die ^{1}H-Kopplung $\overline{a}_H$ ist jeweils über die drei verschiedenen Kopplungen der Methyl-Wasserstoffe gemittelt. Bei einem Verdrillungswinkel $\omega = 60^\circ$ befindet sich ein sehr flaches Minimum der Bildungsenthalpie. Eine dynamische Mittelung über die verschiedenen ω-Werte könnte die drei gemessenen Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 5.8) zumindest größenordnungsmäßig reproduzieren. Unklar bleibt, inwieweit durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bestimmte Konformationen bevorzugt werden könnten.

Im Dimethyl-O,S-dithiocarbonat ist eine nichtplanare Substituenten-Anordnung begünstigt (vgl. (5.73) nächste Seite). Die planare Struktur (A) kann wegen ihrer geringen MNDO-Bildungsenthalpie ausgeschlossen werden. Die günstigste Struktur (C) liefert im Widerspruch zum Experiment gleiche ^{1}H-Kopplungen für die H_3CS- und H_3CO-Wasserstoffe. Die Entscheidung, ob hier eine dynamische Mittelung die Übereinstimmung verbessern könnte, wäre nur durch umfangreiche Rechnungen möglich, in denen der C=S-Abknickwinkel sowie



(5.73)

ΔH_f^{MNDO}	-216	-278	-287	(kJ/Mol)
a_H(S)	-0.148	0.00	-0.145	(mT)
a_H(O)	-0.181	-0.068	-0.140	
$a_{^{13}C}$(C=S)	16.76	7.52	5.10	
$a_{^{13}C}$(MeS)	2.57	0.03	0.371	
$a_{^{13}C}$(MeO)	0.778	0.09	0.767	

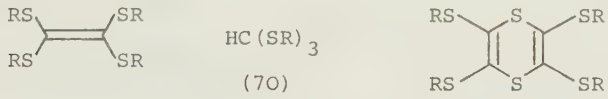
die H_3CS- und H_3CO-Verdrillungswinkel unabhängig zu variieren wären.

5.4.5 Reaktionsmöglichkeiten von Trithiocarbonat-Radikalanionen

Alle bisherigen Erklärungsversuche der Einsignal-ESR-Spektren stellen insbesondere im Falle der cyclischen Trithiocarbonate (vgl. 5.56) nicht völlig zufrieden. Daher ist in Betracht zu ziehen, daß bei der Reduktion von Trithiocarbonaten Radikalanion-Folgeprodukte entstehen. Eine Literaturrecherche zum elektrochemischen Verhalten von Trithiocarbonaten ergibt:[68-70]

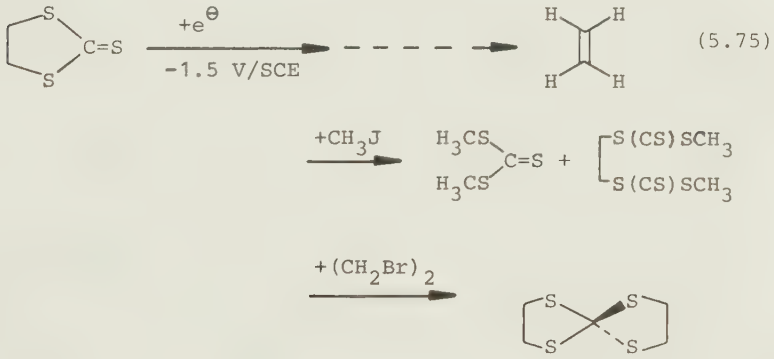
In cyclovoltammetrischen (CV) Messungen zeigen Trithiocarbonate bei Scan-Raten unter 1 $Vsec^{-1}$ eine irreversible 1. Reduktionsstufe. Die hierdurch angezeigte Weiterreaktion der zunächst gebildeten Radikalanionen liefert eine Reihe von Folgeprodukten, die z.B. durch Aufarbeitung unter

Zusatz eines Alkylierungsmittels RX charakterisiert wurden:



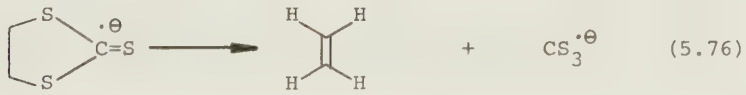
(5.74)

Insbesondere für Ethylentrithiocarbonat wurden Reaktionsprodukte gefunden[69], die sich mit den ESR-Resultaten korrelieren lassen:



(5.75)

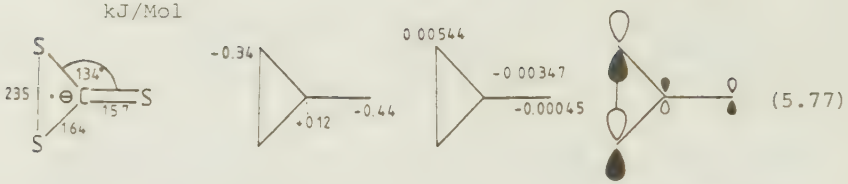
Das gebildete Ethen wird als direktes Zerfallsprodukt des Ethylentrithiocarbonat-Radikalanions gedeutet:



(5.76)

Die dabei postulierte Spezies $CS_3^{\cdot\ominus}$ ist noch nicht literaturbekannt, lediglich ein polymeres $(CS_3)_x$[71] sowie das Radikalkation $CS_3^{\cdot\oplus}$ (in der Gasphase)[72] finden sich beschrieben. Eine geometrieoptimierte MNDO-Rechnung ergibt Anhaltspunkte dafür, daß diese Spezies als Radikalanion von Dithiiran-thion vorliegen könnte:

ΔH_f^{MNDO}=-74 kJ/Mol q_c^{MNDO}: ρ_s: $\sigma(b_2)$:

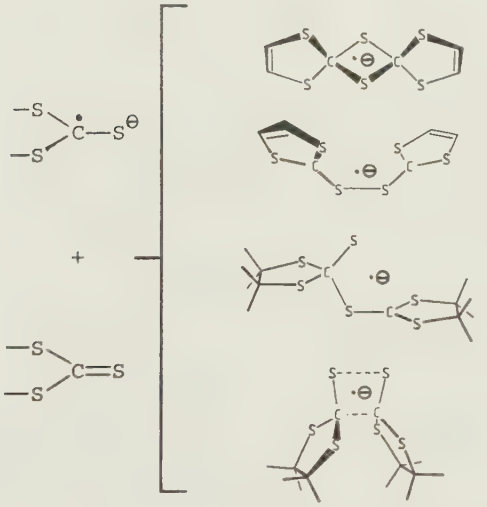


(5.77)

Nach diesen MNDO-Resultaten könnte eine Spezies $CS_3^{\cdot\ominus}$ durchaus existenzfähig sein: So ist die negative MNDO-Bildungsenthalpie im Vergleich zu anderen Trithiocarbonat-Radikalanionen relativ groß. Das freie Elektron sollte sich überwiegend in einem antibindenden σ(S-S)-Orbital aufhalten. Dieser Unterschied zu den bislang diskutierten Rechenresultaten überrascht nicht, da erst im Trianion $CS_3^{\cdot\ominus\ominus\ominus}$ die gleiche Elektronenzahl in der CS_3-Gruppe wie z.B. im Dimethyltrithiocarbonat-Radikalanion erreicht würde. Die kleine s-Spindichte am Kohlenstoff würde mit den ESR-Daten für Ethylentrithiocarbonat-Radikalanion (vgl. Tab. 5.8) übereinstimmen, bei dem keine ^{13}C-Satelliten beobachtet werden. Gegen ein Vorliegen von $CS_3^{\cdot\ominus}$ spricht, daß die in der Disulfid-Brücke konzentrierte Spindichte einen höheren g-Faktor als experimentell gefunden erwarten läßt.

Ausgehend von den elektrochemischen Resultaten kann vermutet werden, daß bei der Reduktion einiger Trithiocarbonate (Tab. 5.8) strukturell veränderte Radikale vermessen worden sein könnten, die bei anliegender Elektrolysespannung in stationären Konzentrationen vorlagen. Unter den zahlreichen Möglichkeiten soll hier die Reaktion des erzeugten Radikalanions mit überschüssigem Neutralmolekül durch MNDO-Rechnungen simuliert werden. Als Beispiele werden die

einfachsten Moleküle Isotrithion und Ethylentrithiocarbonat gewählt und folgende Strukturmöglichkeiten berücksichtigt (ΔH_R: MNDO-Reaktionsenthalpie für die Dimerenbildung aus Ion und Neutralmolekül):

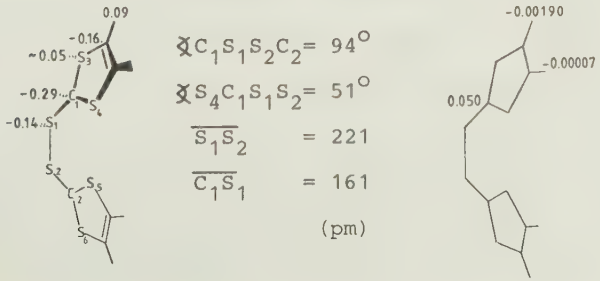


	ΔH_R (kJ/Mol)
(1)	+11.9
(2)	-47.9
(3)	-27.4
(4)	+27.8 (trans)
	-18.4 (cis)

(5.78)

Bei MNDO-Geometrieoptimierung erweisen sich die symmetrischen Strukturen (1) und (4) als weniger begünstigt. Von den stabilen Dimeren (2) und (3) sollen Ladungs- und Spindichten sowie einige Geometrieparameter vorgestellt werden:

q_μ^{MNDO}: ρ_s:



$\sphericalangle C_1S_1S_2C_2 = 94^\circ$

$\sphericalangle S_4C_1S_1S_2 = 51^\circ$

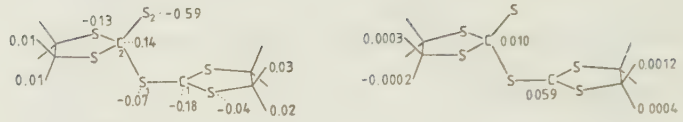
$\overline{S_1S_2} = 221$

$\overline{C_1S_1} = 161$

(pm)

(5.79)

q_i^{MNDO}: ρ_s:



(5.80)

$\sphericalangle C_1S_1C_2 = 116^\circ$ $\quad \overline{S_1C_1} = 162$ $\quad \overline{C_2S_2} = 163$ (pm)

$\sphericalangle S_1C_2S_2 = 115^\circ$ $\quad \overline{S_1C_2} = 187$ $\quad \overline{C_1S_2} = 327$

Ursache für die relative Stabilität dieser Dimeren ist insbesondere für (2) die gleichmäßigere Verteilung der Ladung, die bei Anlagerung des als Akzeptor fungierenden Neutralmoleküls an das Radikalanion eintritt. Infolge eines zu großen Spinquadrat-Operator-Werts $\langle S^2 \rangle = 1.37$ resultieren für (2) keine brauchbaren Spindichten. Für das Folgeprodukt (3) - vgl. hierzu (5.58) - wird die Ladung offenbar weitgehend auf den Merkaptid-Schwefel $S_{(2)}$ übertragen, während am trigonalen $C_{(1)}$-Atom eine beträchtliche s-Spindichte erhalten bleibt. Auch die H-Spindichten in der rechten Molekülhälfte sind deutlich größer. Kopplungskonstanten werden wegen der erforderlichen vielfältigen dynamischen Mittelungen nicht abzuschätzen versucht.

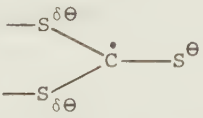
5.4.6 Zusammenfassung

Die ESR-Daten von Trithiocarbonat-Radikalanionen und ihre Diskussion sollen wie folgt zusammengefaßt werden:

— Bei der kathodischen Reduktion von Trithiocarbonaten in der ESR-Cavity bei tiefen Temperaturen in CH_3CN/DMF/Leitsalz-Lösungen werden ESR-Spektren registriert, die in der Regel ^{1}H-Kopplungskonstanten < 0.1 mT sowie ^{13}C-Satelliten mit etwa 5 mT Kopplung aufweisen.

— In allen Radikalanionen mit aufgelöster ^{1}H-Kopplung entsprechen sowohl Linienzahlen als auch Linienintensitäten jeweils chemisch unveränderten Trithiocarbonat-Radikalanionen. Die Intensität der ^{13}C-Satelliten (ca. 0.5 %) entspricht einer durch ^{13}C substituierbaren Position im Molekül.

— MNDO-Rechnungen ergeben für die monomeren Radikalanionen eine beträchtliche Flexibilität. Selbst im Falle der cyclischen Derivate wird eine starke Abhängigkeit der Kopplungen von derartigen Strukturfluktuationen gefunden. Berücksichtigt man diese Effekte, so können mit einem MNDO-open shell-Verfahren berechnete Kopplungskonstanten in einigen Fällen verbessert werden; jedoch bleiben eine Reihe von Unklarheiten. Die MNDO-Ladungsdichten zeigen eine Ladungsanhäufung am Thiocarbonyl-Schwefel sowie hohe π- und s-Spindichten am benachbarten Kohlenstoff:

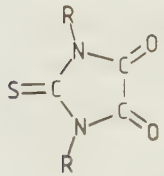


(5.81)

— Bei cyclovoltammetrischen Messungen werden Trithiocarbonate in 1. Stufe irreversibel reduziert.[68-70] Trotzdem können die primär gebildeten Radikalanionen bei den hier verwendeten tiefen Meßtemperaturen sowie anliegender Elektrolysespannung in stationären Konzentrationen vorgelegen haben. Unter den vielfältigen Reaktionsprodukten erscheinen Addukte des gebildeten Radikalanions an überschüssiges Neutralmolekül plausibel. MNDO-Rechnungen für Isotrithion und Ethylentrithiocarbonat wären mit stabilen Dimeren, in denen die Ladung über beide Komponenten verteilt ist, in Einklang.

5.5 Radikalionen von Thioparabansäure-Derivaten

Als Abschluß dieses Kapitels soll über PES- und ESR/ENDOR-Untersuchungen an N-Alkyl/Aryl-Thioparabansäure-Derivaten berichtet werden:



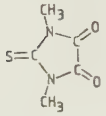
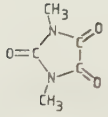
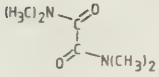
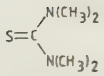
$R = -CH_3, -CH(CH_3)_2, -C_6H_5$ (5.82)

Radikalanionen dieses π-Systems sind aufgrund der Analogie zu Trithiocarbonaten von Interesse. Insbesondere stellt sich die Frage, ob auftretende Kopplungen von denen in Parabansäure-[73] oder Oxamid-Radikalanionen[74] wesentlich abweichen. Die Substanzen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit Prof. H. Gotthardt, Universität Wuppertal, untersucht.[75]

5.5.1 PE-Spektrum von N,N'-Dimethyl-thioparabansäure

Das He(I)-PE-Spektrum der Titelverbindung (Abb. 5.17) sollte nach der Summenformel $C_5H_6N_2O_2S$ insgesamt 17 PES-Ionisierungen aufweisen. Wegen der starken Überlappung im Bereich oberhalb 13 eV wird die Zuordnung hier auf die niederenergetischen Banden beschränkt. Ausgangspunkt ist eine geometrieoptimierte MNDO-Rechnung sowie der Vergleich mit literaturbekannten PES-Daten chemisch verwandter Verbindungen.[76,77] Die ablesbaren Bandenmaxima sind zusammen mit denen der Vergleichsverbindungen in Tab. 5.9 aufgeführt.

Tab. 5.9 Vertikale PES-Ionisierungen von N,N'-Dimethylthioparabansäure sowie einiger Vergleichsverbindungen (Zur Zuordnung vgl. Text)

M	IE_n^V				
	(8.90, B_2)	9.10) B_1	(9.90, A_2)	10.00) A_1	(11.44) B_1
 76)	10.19 B_1	10.33 A_2	10.97 A_1	11.1 B_2	12.19 B_2
	9.02 B_g	9.08 A_u	9.34 A_g	10.49 B_u	12.0 A_g
 77)	7.84 B_2	8.11 B_1	8.66 A_2	11.26 B_1	

(Schulter oder Doppelbande)

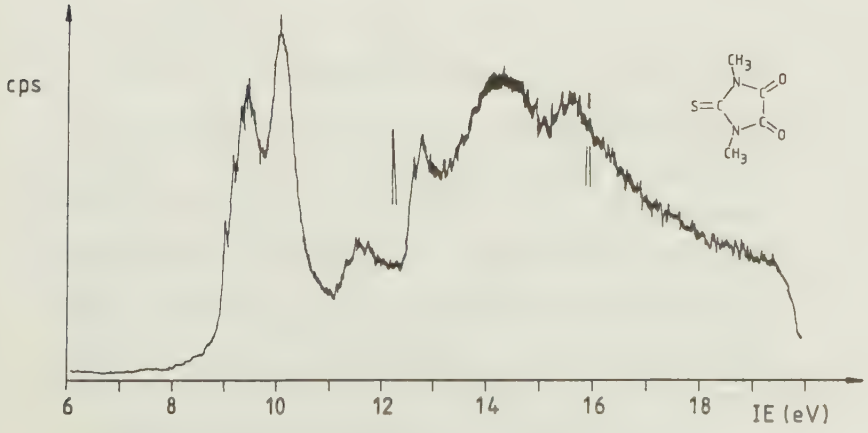
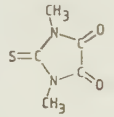
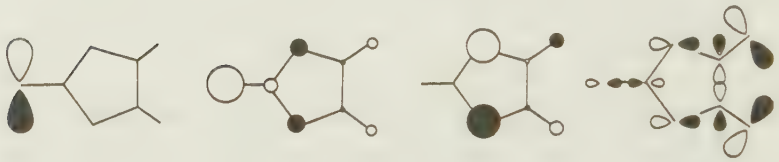


Abb. 5.17 He(I)-PE-Spektrum von N,N'-Dimethylthioparabansäure

Unterhalb 12 eV erkennt man im PE-Spektrum der Dimethylthioparabansäure (Abb. 5.17) drei breite Banden. Nach Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten sowie Vergleich mit den Literaturzuordnungen (Tab. 5.9) sollte der intensitätsstarke erste Doppelhügel 4 Ionisierungen enthalten, die den folgenden Molekülorbitalen entsprechen:



(C_{2v}) (5.83)

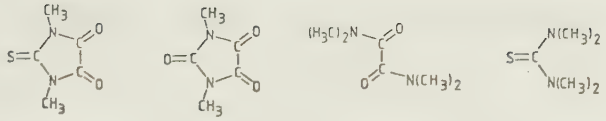


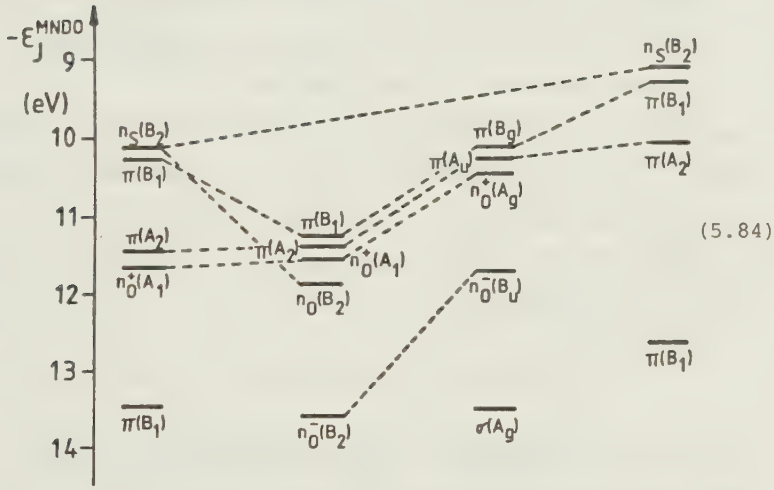
$n_S(B_2)$ $\pi(B_1)$ $\pi(A_2)$ $n_O^+(A_1)$

Der aus MNDO-Rechnungen resultierende Radikalkation-Zustands-Vergleich für die Verbindungen (Tab. 5.9) - vgl. (5.84) umseitig - sei durch folgende Anmerkungen näher erläutert:

— Die Ionisation in den Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2B_2)$ erfolgt bei Thioparabansäure sowie bei Thioharnstoff jeweils aus den Schwefel-Elektronenpaaren n_S mit nur geringen Anteilen anderer Zentren. Erwartungsgemäß zeigt das Thioharnstoff-Derivat die niedrigste Ionisierungsenergie, die im Thioparabansäure-Derivat durch Einführung der als Akzeptor wirkenden Oxalyl-Brücke erhöht wird. Die Substitution S⟶O im Parabansäure-Derivat führt zu weiterer Anhebung.

— Die beiden Molekülorbitale $\pi(B_1)$ und $\pi(A_2)$ - im Oxamid-Derivat $\pi(B_g)$ und $\pi(A_u)$ - sind jeweils durch eine bindende und antibindende Kombination





(5.84)

$-\varepsilon_J^{MNDO}$:				
	10.18	11.29	10.22	9.25
	10.29	11.30	10.30	9.39
	11.47	11.56	10.38	10.16
	11.67	11.99	11.74	12.77
	13.43	13.58	13.60	

der Stickstoff-π-Elektronenpaare charkterisiert. Neben jeweils kleineren Anteilen an den Oxalyl-Sauerstoffen ist der dominierende Anteil von $\pi(B_1)$ das Schwefel-$\overline{\pi}$-Zentrum (vgl. (5.83)). Verringerung dieses $\overline{\pi}$-Anteils bzw. sein Verschwinden in den O-Derivaten erklärt, warum diese beiden Molekülorbitale in den schwefelfreien Verbindungen eine geringere Eigenwert-Differenz aufweisen (vgl. Tab. 5.9).

— Im niederenergetischen Bereich sind weiterhin

diejenigen Radikalkation-Zustände zu erwarten, die den Molekülorbitalen mit den Linearkombinationen der Sauerstoff-Elektronenpaare n_O in der Oxalyl-Brücke entsprechen (in (5.84): $n_O^+(A_1)$ und $n_O^-(B_2)$ bzw. für das Oxamid-Derivat $n_O^+(A_g)$ und $n_O^-(B_u)$). Die zugehörigen Ionisierungen (Tab. 5.9) treten jedoch nur für das Tetramethyloxamid unterhalb von 12 eV auf.

Das weitgehende Zusammenfallen von PES-Ionisierungen innerhalb der einzelnen Bandengruppen erlaubt hier keine sichere Zuordnung der Reihenfolge. Insgesamt ergibt sich eine zufriedenstellende Koopmans-Korrelation zwischen PES-Ionisierungen und MNDO-Eigenwerten:

$$IE_n^V = -0.438 + 0.924\ (-\varepsilon_J^{MNDO})\ ;\ SE = 0.31 \qquad (5.85)$$

Im PE-Spektrum der Dimethyl-thioparabansäure (Abb. 5.17) liegen die 1. und 2. sowie die 3. und 4. Ionisierung jeweils eng beieinander. Die berechneten Eigenwert-Differenzen (5.84) entsprechen dabei nicht den beobechteten PES-Bandenbreiten (Abb. 5.17), da die zweite Doppelbande eine schmälere Kontur aufweist. Ionisierungsenergien aus Restricted Hartree/Fock-Rechnungen für die ersten 4 Radikalkation-Zustände liefern eine bessere Übereinstimmung:

IE_n^V	8.90	9.10	9.90	10.00	(eV)
$-\varepsilon_J^{MNDO}$	10.18	10.29	11.47	11.67	
ΔE(RHF)	9.45	9.75	10.94	11.08	
Zustand	$\tilde{X}(^2B_2)$	$\tilde{A}(^2B_1)$	$\tilde{B}(^2A_2)$	$\tilde{C}(^2A_1)$	

(5.86)

Dabei bleibt die Radikalkation-Zustands-Sequenz erhalten. Die 1. Ionisierungsenergie liegt jedoch deutlich über der 8 eV-Grenze, unterhalb deren eine Oxidation mit

$AlCl_3/CH_2Cl_2$ zu einem Radikalkation möglich ist. Die ESR/ENDOR-Untersuchungen werden daher auf die Radikalanionen beschränkt.

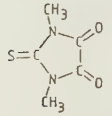
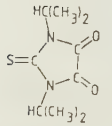
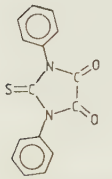
5.5.2 ESR- und ENDOR-Messungen an Radikalanionen von Thioparabansäure-Derivaten

Die Thioparabansäure-Derivate (5.82) lassen sich sowohl elektrolytisch in CH_3CN mit $R_4N^{\oplus}X^{\ominus}$-Leitsalz-Zusatz wie auch mit Kalium in THF zu Radikalanionen reduzieren. Nach beiden Methoden hergestellte Proben der 3 Radikalanionen zeigen bei -20 bis -40° ausreichende Beständigkeit, um ESR-Spektren und bei den N,N'-Diisopropyl- und -Diphenyl-Derivaten zusätzlich ENDOR-Spektren aufzunehmen.

N,N'-Dimethyl-thioparabansäure-Radikalanion: Das ESR-Spektrum (Abb. 5.18:A) des bei -70° durch Elektrolyse erzeugten Radikalanions kann mit den Kopplungskonstanten und Kernzahlen (Tab. 5.10) bis auf den S-förmigen Verlauf der Grundlinie reproduziert werden (Abb. 5.18:B). Das experimentelle Signal/Rausch-Verhältnis läßt keine Beobachtung von Isotopen-Satelliten zu. Der g-Faktor ist mit 2.0056 wie auch im Falle der beiden anderen Derivate (Tab. 5.10) gegenüber denen der Radikalanionen von Parabansäure ($g = 2.0042$[73]) und Tetramethyloxamid ($g = 2.0043$[74]) deutlich erhöht, ein Hinweis auf nennenswerte Spindichte am Schwefel-Zentrum.

N,N'-Diisopropyl-thioparabansäure-Radikalanion: Kalium-Reduktion in THF liefert ein bis unterhalb Raumtemperatur stabiles Radikalanion, in dessen ESR-Spektrum (Abb. 5.19:A) lediglich die ^{14}N-Kopplung mit fünf Linien im ungefähren

Tab. 5.10 ESR- und ENDOR-Daten der Radikalanionen von Thioparabansäure-Derivaten

$M^{\cdot\ominus}$	a_H	a_N	g-Faktor
	0.079 (6)	0.270 (2)	2.0056
	0.025 (2)[a]	0.258 (2)	2.0056
	0.009 (2 ?)[a]	0.241 (2)	2.0059

a) restliche ^{1}H-Kopplungen unaufgelöst

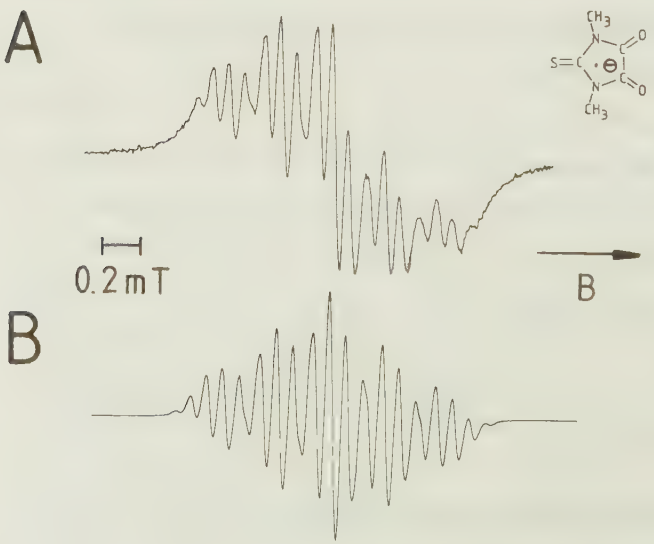


Abb. 5.18 ESR-Spektrum (A) mit Simulation (B) von Dimethyl-thioparabansäure-Radikalanion bei -70°

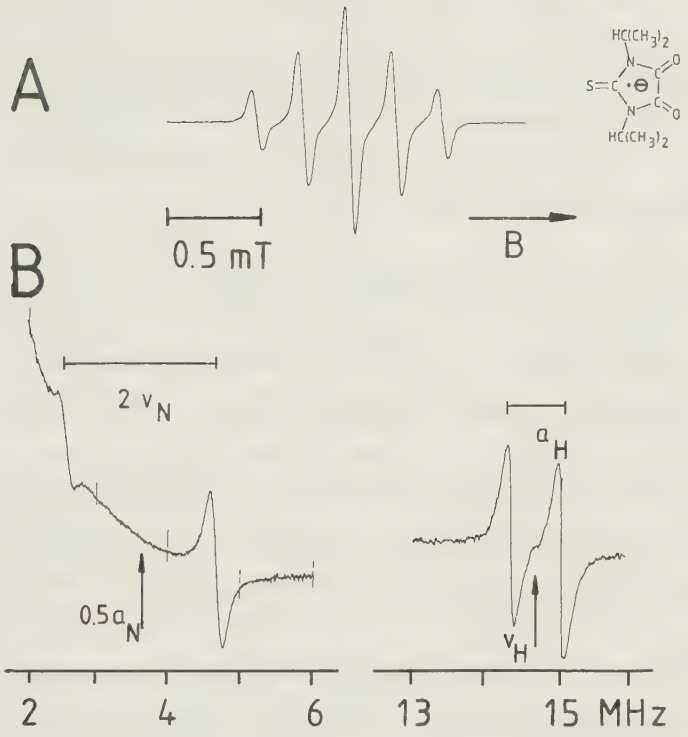


Abb. 5.19 ESR-Spektrum von Diisopropyl-thioparabansäure-Radikalanion bei 240 K (A) sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (B)

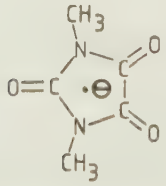
Verhältnis 1 : 2 : 3 : 2 : 1 aufgelöst ist. Eine ^{1}H-Kopplung ist aus dem ENDOR-Spektrum zugänglich (Abb. 5.19:B, Tieffrequenzteil 2-6 MHz, Hochfrequenzteil 13-15 MHz). Bei tiefen Frequenzen sind in der abfallenden Grundlinie die beiden ^{14}N-Linien erkennbar. Ihr Abstand von 2.14 MHz entspricht der doppelten freien Resonanzfrequenz des ^{14}N-Kerns; die ^{14}N-Kopplungskonstante ist somit nach der Beziehung:

$$\nu_{ENDOR} = |\nu_o \pm a/2| \qquad (5.87)$$

aus dem Mittelwert der beiden Linienfrequenzen zu 7.24 MHz ≙ 0.258 mT bestimmbar. Die um die freie ^{1}H-Frequenz zentrierten Linien im Hochfrequenzteil liefern eine Kopplungskonstante von 0.7 MHz ≙ 0.025 mT.

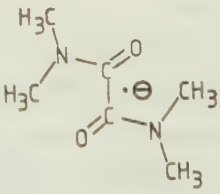
N,N'-Diphenyl-thioparabansäure-Radikalanion: ESR- und ENDOR-Spektrum (Abb. 5.20: A und B) entsprechen weitgehend denen des Diisopropyl-Derivats, mit dem Unterschied, daß die erheblich kleineren ^{1}H-Kopplungen auch im ENDOR-Spektrum nicht vollständig aufgelöst werden. Aus der Bandenkontur bei 14.7 MHz (Abb. 5.20:B) läßt sich eine Kopplung von ca. 0.01 mT ablesen, die versuchsweise den p-Wasserstoffen der Phenyl-Gruppen zugeordnet werden soll.

Abschließend sollen die gefundenen ^{14}N- und ^{1}H-Kopplungskonstanten diskutiert werden. Ein Vergleich mit den Radikalanionen von Dimethylparabansäure[73] und Tetramethyloxamid[74] zeigt, daß die gemessenen Kopplungsparameter in den Erwartungsbereich fallen:



a_N = 0.166

a_{Me} = 0.011



(1) (5.88)

(2)

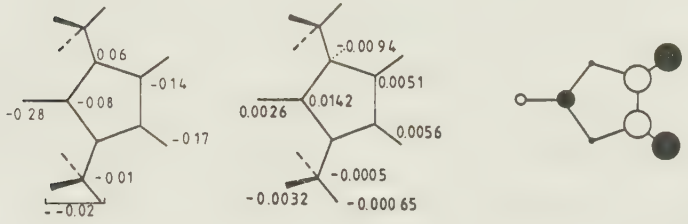
a_N = 0.220 (mT)

a_{Me1} = 0.044

a_{Me2} = 0.088

Eine MNDO-open shell-Rechnung für das Radikalanion von N,N'-Dimethyl-thioparabansäure ergibt folgende Ladungsdichte-Differenzen und Spindichten:

$\Delta q_\mu^{MNDO}(M^{\cdot\ominus}-M)$: ρ_s: $c_{J\mu}(\psi_{-1})$: (5.89)



Nach der berechneten Ladungsverteilung hält sich das freie Elektron delokalisiert in der Oxalyl-Einheit sowie am Schwefel der Thiocarbonyl-Gruppe auf. Die Orbitalkoeffizienten des untersten unbesetzten Molekülorbitals ψ_{-1} zeigen eine entsprechende Knotenebene durch die beiden Stickstoff-Zentren. Im Vergleich mit den experimentell bestimmten Kopplungen (Tab. 5.10) fällt die aus der Spindichte am Stickstoff über den Standard-Proportionalitätsfaktor Q_N [52] zu 0.5 mT angenäherte Kopplung überhöht aus. Für die Wasserstoffe sollte das Mittel der 3 Spindichten in einer Methylgruppe der experimentell ermittelten Kopplung des Methyl-Derivats vergleichbar sein und die Spindichte am koplanaren Wasserstoff eine Abschätzung der Kopplung für das Isopropyl-Derivat zulassen. Hierfür wurden sowohl die MNDO-Werte (5.89) als auch die Resultate nach der in Kap. 6 näher beschriebenen CI-Methode verwendet:

a_H:	exp.	ber.: MNDO-UHF	MNDO-CI	(5.90)
(Methyl)	0.079	0.119	0.051	
(i-Propyl)	0.025	0.033	0.026	(mT)

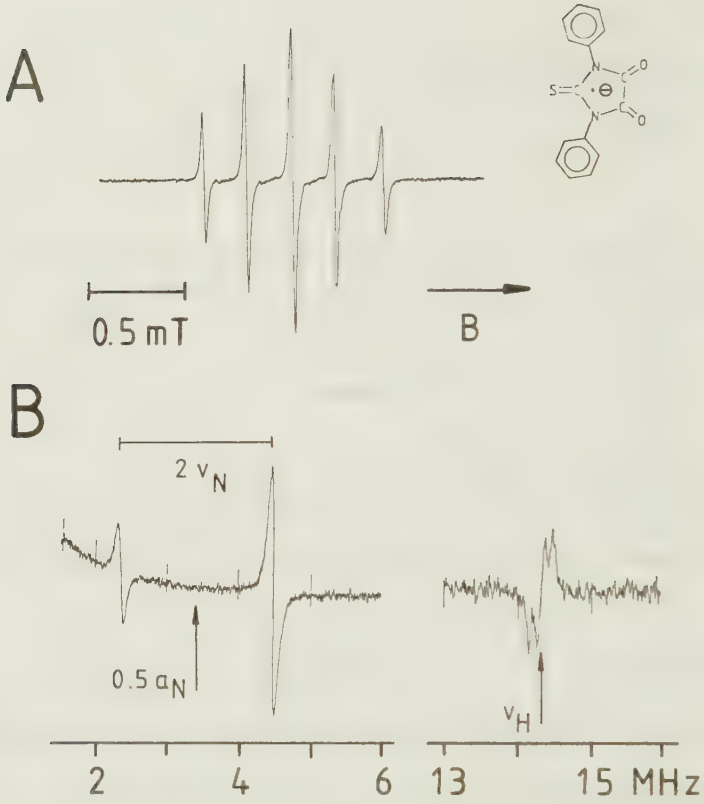


Abb. 5.20 ESR-Spektrum von Diphenyl-thioparabansäure-Radikalanion bei 230 K (A) sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (B)

Wie ersichtlich lassen sich die experimentellen Kopplungen durch beide Verfahren angenähert reproduzieren.

Literatur:

1. U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau und A. Müller, Ann. Chem. 672, 78 (1964)
2. E.A.C. Lucken, J. Chem. Soc. A (1966), 991
3. A. Hudson und J.W.E. Lewis, Tetrahedron 26, 4413 (1970)
4. A.S. Mukhtarov, V.I. Savir, A.V. Il'yasov und I.D. Morozova, Mater. Nauch. Konf. Inst. Org. Fiz. Khim., Akad. Nauk. SSSR (1970), 85; CA 76, 58474t
5. L. Lunazzi, A. Mangini, G.F. Pedulli und M. Tiecco, Gazz. Chim. Ital. 101, 10 (1971)
6. L. Lunazzi, G.F. Pedulli, M. Tiecco, C. Vincenzi und C.A. Veracini, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1972), 751
7. C.M. Camaggi, L. Lunazzi und G. Placucci, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1973), 1491
8. G.F. Pedulli, M. Tiecco, A. Alberti und G. Martelli, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1973), 1816
9. C.M. Camaggi, R. Leardini und G. Placucci, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1974), 1195
10. T.J. Pinnavaia, P.L. Hall, S.S. Cady und M.M. Mortland, J. Phys. Chem. 78, 994 (1974)
11. Vgl. z.B. "Novel Radical Ions: Generation and Properties - An Interim Report on PES and ESR Investigations by the Frankfurt PES Group", H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai, in "Computational Methods in Chemistry", Plenum Press, New York 1980, oder H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res. 15, 9 (1982), und zitierte Literatur

12. Vgl. z.B. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern, Angew. Chem. 88, 765 (1976); internat. Edit. 15, 669 (1976), oder Z. anorg. allg. Chem. 439, 173 (1978)

13. Vgl. z.B. H. Bock und G. Brähler, Angew. Chem. 89, 893 (1977); internat. Edit. 16, 855 (1977), oder Chem. Ber. 112, 3081 (1979)

14. H. Bock und B.G. Ramsey, Angew. Chem. 85, 773 (1973); internat. Edit. 12, 734 (1973)

15. P.A. Clark, R. Gleiter und E. Heilbronner, Tetrahedron 29, 3085 (1973)

16. Unveröffentlichte Ergebnisse

17. P. Dechant, A. Schweig und W. Thiel, Angew. Chem. 85, 358 (1973); internat. Edit. 12, 308 (1973)

18. Vgl. z.B. E. Heilbronner und H. Bock "The HMO Model and its Application", Vol. 1, Wiley Interscience/ Verlag Chemie, London 1976

19. Vgl. z.B. H. Stafast und H. Bock "Photoelectron Spectra of Cyanogen Compounds" in "The Chemistry of the Cyanogen Group" (Hrsg. S. Patai), Wiley/Interscience, London 1982

20. Vgl. z.B. G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. 107, 68 (1974), oder B. Solouki und H. Bock, Inorg. Chem. 16, 665 (1977) und zitierte Literatur

21. Vgl. auch den Übersichtsartikel von R. Gleiter und J. Spanget-Larsen, Topics in Current Chem. 86, 140 (1979) und dort zitierte Literatur

22. J. Giordan und H. Bock, Chem. Ber. 115, 2548 (1982)

23. H. Bock, U. Stein und A. Semkow, Chem. Ber. 113, 3208 (1980), wie auch H. Bock und U. Stein, Angew. Chem. 92, 863 (1980); internat. Edit. 19, 834 (1980)

24. H. Bock, W. Schulz und U. Stein, Chem. Ber. 114, 2632 (1981)

25. T. Ueda und T. Shimanouchi, J. Chem. Phys. 47, 5018 (1967)

26. W.H. Green, J. Chem. Phys. 49, 177 (1968) und Spectrochim. Acta A 25, 723 (1969)

27. Nähere Angaben vgl. Kap. 6

28. Vgl. z.B. P.H. Rieger und G.K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 37, 2795 (1962), oder G.F. Pedulli, M. Tiecco, A. Alberti und G. Martelli, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1973), 1816

29. H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, Chem. Ber. 114, 2629 (1981)

30. D. Griller und K.U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976)

31. H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, Angew. Chem. 94, 540 (1982); internat. Edit. 21, 533 (1982)

32. M.J. Janssen und J. Bos, Angew. Chem. 81, 570 (1969); internat. Edit. 8, 598 (1969)

33. M.G. Woronkow und A.N. Pereferkowitsch, Angew. Chem. 81, 257 (1969); internat. Edit. 8, 272 (1969)

34. H. Hiemstra und C.T. Kiers, Acta Cryst. B 35, 1140 (1979)

35. Vgl. z.B. P.D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 90, 3618 (1968)

36. Vgl. den Übersichtsartikel von J.H. Perlstein, Angew. Chem. 89, 534 (1977); Int. Edit. 16, 519 (1977)

37. M.G. Miles und J.D. Wilson, Inorg. Chem. 14, 2357 (1975)

38. H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki und H. Inokuchi, J. Am. Chem. Soc. 105, 297 (1983)

39. H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, Chem. Ber. 113, 289 (1980)

40. F.B. Biemwell, R.C. Hoddon, F. Wudl, M.L. Kaplan und J.H. Marshall, J. Am. Chem. Soc. 100, 4612 (1978)

41. R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larssen, J.P. Ferraris, A.N. Bloch, K. Bechgaard und D.O. Cowan, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 79, 1218 (1975)

42. R.P. Moses und J.Q. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 96, 945 (1974)

43. F. Wudl, A.A. Kruger, M.L. Kaplan und R.S. Hutton, J. Org. Chem. 42, 768 (1977)

44. Vgl. z.B. K. Scheffler und H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer Verlag, Berlin 1970; S. 173

45. P.D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 90, 3618 (1968)

46. F. Gerson, C. Wydler und F. Kluge, J. Magn. Res. 26, 271 (1977)

47. M. Mizuno, M.P. Cava und A.F. Garito, J. Org. Chem. 41, 1484 (1976)

48. W.E. Parham, H. Wynberg, W.R. Hasek, P.A. Howell, R.M. Curtis und W.N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 76, 4957 (1954)

49. I. Rowe und B. Post, Acta Cryst. 9, 827 (1956) und 11, 372 (1958)

50. Dissertation W. Schulz, Frankfurt 1979

51. P.D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 90, 3618 (1968)

52. Vgl. z.B. P.B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen & Co., London 1967, S. 438

53. K.B. Lipkowitz, P.W. Rabideau, P.J. Raber, L.E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A.J. Kos und R.A. Kahn, J. Org. Chem. 47, 1002 (1982)

54. J. Eloranta, I. Paananen, R. Koskinen, Acta Chem. Scand. A31, 417 (1977) sowie H.J. Keller, W. Moroni, D. Noethe, M. Scherz und J. Weiss, Z. Naturforsch. B33, 838 (1978)

55. H. Koyama, Z. Krist. 118, 51 (1963)

56. "Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", The Chemical Society, London 1958

57. J. Voß, K. Schlapkohl, Tetrahedron 31, 2982 (1975) sowie J. Voß und F.R. Bruhn, Ann. Chem. (1979), 1931

58. C.P. Klages, Dissertation Hamburg 1979 sowie C.P. Klages und J. Voß, Chem. Ber. 113, 2255 (1980)

59. J. Voß, K. Thimm und L. Kistenbrügger, Tetrahedron 33, 259 (1977) sowie J. Voß, Ann. Chem. (1974), 1220

60. G. Brähler, Dissertation Frankfurt 1978

61. A. Tabatabai, Dissertation Frankfurt 1980

62. J.E. Harriman, "Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance", Academic Press, New York 1978, S. 158

63. R.W. Fessenden und R.H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963) und 43, 2712 (1965)

64. E.A.C. Lucken und B. Poncioni, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1976), 777

65. Den Autoren W. Meyer und P. Pulay wird für die Überlassung einer Kopie des "MOLPRO"-Programms gedankt.

66. S. Huzinaga, Technical Report, "Approximate Atomic Functions", Division of Theoretical Chemistry, Department of Chemistry, University of Alberta

67. E. Fermi, Z. Physik 60, 320 (1930)

68. P.R. Moses, J.Q. Chambers, J.O. Sutherland und D.R. Williams, J. Electrochem. Soc. 122, 608 (1975)

69. F.J. Goodman und J.Q. Chambers, J. Org. Chem. 41, 626 (1976)

70. M. Falsig und H. Lund, Acta Chem. Scand. B34, 545 sowie 591, (1980)

71. B. Krebs und G. Gattow, Z. Allg. Anorg. Chem. 338, 225 (1965)

72. M.E. Gress, S.H. Linn, Y. Ono, H.F. Prest und C.Y. Ng, J. Chem. Phys. 72, 4242 (1980) sowie 74, 1125 (1981)

73. G.A. Russell, J. McDonnell und C. Myers, J. Chem. Phys. 72, 1386 (1968) sowie J.K. Dohrmann, R. Livingston und H. Zeldes, J. Am. Chem. Soc. 93, 3343 (1971)

74. J. Voß, Tetrahedron 28, 2627 (1972)

75. Vgl. z.B. H. Gotthardt, S. Nieberl und J. Dönecke, Ann. Chem. (1980), 873 sowie H. Gotthardt und S. Nieberl, Ann. Chem. (1979), 866

76. J.L. Meeks und S.P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc. 97, 5079 (1975)

77. G.W. Mines und H.W. Thompson, Spectrochim. Acta, A31, 137 (1975)

6. RECHENPROGRAMME: ADAPTION UND WEITERENTWICKLUNG

In der vorliegenden Arbeit war es immer wieder erforderlich, computergestützte Rechenmethoden zur Aufbereitung experimenteller Daten zu verwenden. Insbesondere zur statistischen Auswertung, zur graphischen Darstellung sowie zur quantenmechanischen Interpretation von Meßergebnissen mußten vorhandene Rechenprogramme an die DEC-1091-Anlage des Hochschul-Rechenzentrums der Universität angepaßt werden. Zusätzlich wurden - ausgehend vom vorhandenen Programm-Bestand - Erweiterungen vorgenommen. In den nachstehenden Abschnitten sollen folgende Programm-Pakete besprochen und dabei wichtige Details zur Dokumentation für zukünftige Benutzung hervorgehoben werden:

6.1: Programme zur Simulation und Optimierung von ESR-Spektren.

6.2: Programme für semiempirische quantenchemische Rechnungen, insbesondere die Erweiterung der Standard-Version des MNDO-Programms um eine eigene CI-Routine, welche vor allem bei der Berechnung von Spindichten sowie von Reaktionskoordinaten eingesetzt werden kann.

6.3: Für HMO-Berechnungen mit Zustands-Parametern wurde eine Routine zur automatischen Parameteroptimierung entwickelt.

6.4: Ein scattered wave-Xα-Programm wurde adaptiert und in einem ersten Beispiel angewandt.

6.5: Graphik-Programme: Hier werden die verbesserte Eingabe für das MNDO-Programm sowie, daran anknüpfend, zur Ermittlung von Geometrieparametern und zum Zeichnen von Strukturen sowie die entwickelten Programme

zum Zeichnen von Diagrammen und zur perspektivischen Darstellung von 3-dimensionalen Flächen vorgestellt.

6.1 Programme zur Simulation, Auswertung und Berechnung von ESR-Spektren

Bei der Auswertung von ESR-Spektren sind häufig Simulationsprogramme erforderlich, sowohl um eine durch manuelle Ausmessung getroffene Zuordnung zu bestätigen als auch um die Kopplungsparameter genauer zu ermitteln. Eine Erstversion des in dieser Arbeit vielfach verwendeten Programms ESPLOT wurde von Prof. A. v. Zelewsky, Universität Fribourg, zur Verfügung gestellt[1] und von Dr. W. Kaim[2] an die UNIVAC 1108 des Hochschul-Rechenzentrums adaptiert. In diesem Abschnitt sollen die Funktion dieses Programms, vorgenommene Verbesserungen sowie der Anschluß eines Hewlett Packard-7220S-Plotters besprochen werden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf einer Einsetzbarkeit derartiger Programme bei der Interpretation von ESR-Spektren mit unbekanntem Kopplungsschema.

ESR-Spektren von Radikalen, die keine schweren Heterokerne enthalten, lassen sich meist nach einer vereinfachten Methode simulieren: Die Spektrenkontur wird durch Superposition von Einzellinien gleicher Form und Breite erzeugt. Als mögliche Kurvenformen werden solche vom Lorentz- und Gauß-Typ oder auch eine Mischung beider verwendet. Lorentz-Kurven entsprechen der theoretischen Form einer einzelnen ESR-Linie, Gauß-Kurven resultieren aus ihrer Überlagerung, wenn der Abstand zwischen ihnen die Linienbreite unterschreitet.

(6.1)

1. Ableitung von	$\frac{1}{1 + x^2/b^2}$	$e^{-\frac{x^2}{b^2} \ln 2}$

Unter dieser Vorgabe arbeitet das Programm ESPLOT in folgenden Schritten:

— Die Eingabe wird gelesen. Die koppelnden Kerne des in Frage kommenden Radikals werden dazu in Gruppen gleichen Kernspins und gleicher Kopplungskonstante eingeteilt. Außer durch diese drei Parameter kann die betreffende Kerngruppe zusätzlich nach ihrer Isotopenzusammensetzung spezifiziert werden: Für jedes Isotop sind Kernspin, relative Häufigkeit sowie der Kern-g-Faktor einzugeben, der die Relation der Kopplungskonstanten festlegt.

— Im folgenden Schritt müssen Lage und Höhe jeder einzelnen Linie des Spektrums berechnet und gespeichert werden. Bei Vorliegen von Isotopen geschieht dies für jede Isotopen-Kombination unabhängig, anschließend werden Gewichtsfaktoren eingeführt. Im einzelnen sind folgende Unterprogramme beteiligt:
In der Subroutine ISOTP werden alle Isotopenkombinationen durchlaufen und ihre Wahrscheinlichkeit berechnet. Falls diese einen bestimmten Schwellenwert überschreitet, trägt sie zum Spektrum bei. Dazu werden programmintern Tabellen aufgestellt, die für jede Isotopenkombination die Zahl der Kerngruppen sowie inner-

halb dieser Gruppen Kernzahl, Spin und Kopplung angeben. Dies sei anhand des folgenden Beispiels demonstriert:

4 Kerne:

	A	B
I	1	1/2
%	50	50
g_n	1	2

(6.2)

(g_n: Kern-g-Faktor, Kopplung für Isotop A: 10 Einheiten)

Kerngruppen	Kernzahl	Spin	Kopplung	Gewicht
4A, 0B	4	1	10	6.25 %
3A, 1B	3	1	10	25 %
	1	0.5	20	
2A, 2B	2	1	10	37.5 %
	2	0.5	20	
1A, 3B	1	1	10	25 %
	3	0.5	20	
0A, 4B	4	0.5	20	6.25 %

Für jede berücksichtigte Isotopenkombination werden anschließend die beiden folgenden Prozeduren durchlaufen:

— Innerhalb einer Isotopenkombination wird jede Linie durch einen Satz von "Gruppenspinquantenzahlen"

$$m_1, \ldots m_K \qquad -n_k I_k \leq m_k \leq n_k I_k \qquad (6.3)$$

(K: Zahl der Kerngruppen; n_k, I_k: Kernzahl und Spin in der k-ten Kerngruppe)

charakterisiert. Für Lage B und Höhe H einer Linie gilt dann mit Kopplungen a_k:

$$B(m_1, \ldots m_K) = \sum_{k=1}^{K} a_k m_k$$

$$H(m_1, \ldots m_K) = \prod_{k=1}^{K} D(I_k, n_k, m_k) \qquad (6.4)$$

Die Koeffizienten D - für Kerne mit I = 1/2 gilt

$$D(1/2, n_k, m_k) = \binom{n_k}{n_k/2 + m_k} \qquad (6.5)$$

werden zunächst für jede Kerngruppe berechnet und tabelliert (Unterprogramm CHUCK). Anschließend werden in der Prozedur SPECT alle $m_1 \ldots m_k$-Kombinationen durchlaufen und jeweils B und H für jede Linie berechnet und gespeichert. Linien mit einer relativen Intensität unterhalb eines gewissen Schwellenwerts können unterdrückt werden. Einschließlich Isotopen-Satelliten können 10 000 Linien berücksichtigt werden.

— Für die nachfolgende punktweise Generierung des ESR-Spektrums ist nachteilig, daß die Liniengesamtheit bislang bezüglich der Linienlage ungeordnet ist. Demgegenüber würden z.B. von links nach rechts geordnete Linienlagen eine effektive Ausnutzung des Umstandes erlauben, daß zur Spektrenintensität an einem bestimmten Punkt praktisch nur in der Nähe befindliche Linien beitragen: Nach Sortierung (Subroutine SORT) liegen jeweils Linien mit aufeinanderfolgenden Nummern innerhalb eines "Fensters" von wählbarer Breite, das von links nach rechts über den Spektrenbereich geschoben wird. Die Beiträge der innerhalb des Fensters liegenden Linien werden summiert:

(6.6)

Die Schrittweite für den Vorschub der Fenstergrenzen beträgt minimal 1/8 mm, entsprechend 2400 Punkten bei einer üblichen Spektrenbreite von 30 cm (Subroutine SPLOT).

Im abschließenden Schritt wird das Spektrum auf die vorgegebene Gesamthöhe skaliert. Es folgt seine Übertragung auf den Plotter HP-7220S, welcher beidseits an einen Bildschirm wie an den Rechner angeschlossen ist. Diese Schaltung ermöglicht, daß die Daten vom und zum Computer entweder den Plotter passieren und zum Bildschirm gelangen können oder von diesem selbst abgefangen und verarbeitet werden. In beiden Betriebsarten werden Folgen von lesbaren Zeichen (Zahlen, Buchstaben) übertragen. Die Umschaltung erfolgt durch spezielle Zeichenfolgen vom Computer aus.

Zur Beschleunigung dieser Ablauffolge wurden eine Reihe von Programmteilen überarbeitet oder neu eingefügt. Das in FORTRAN geschriebene Programm wurde um die erwähnten Assembler-Routinen SPECT, SORT und SPLOT erweitert. Ebenso wurden die Übertragungsroutinen in Assemblersprache progammiert. Die hierdurch erzielte Verkürzung führt zu folgenden Zeiten, die ein manuelles "Durchprobieren" von Kopplungsparametern erheblich erleichtern:

Zeit:	CPU	RT	
Rechnung	0.1 bis 5 sec	10 bis 30 sec	(6.7)
Übertragung	2 bis 5 sec	max. 5 min	

Abschließend soll die Verwendbarkeit eines ESR-Simulationsprogramms zur automatischen Optimierung von Kopplungsparametern diskutiert werden. Als Kriterium für die Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum bietet sich die Summe aller Fehlerquadrate an, die bei einem punktweisen Vergleich beider Konturen auftreten. Für ein Punktraster müssen dazu die y-Koordinaten des experimentellen Spektrums bestimmt werden. Die Fehlerquadratsumme als Funktion der Kopplungsparameter könnte dann nach folgenden einfachen Verfahren minimiert werden:

— Gitter- oder Intervall-Suche: Alle Kopplungsparameter durchlaufen bei gegebener Schrittweite unabhängig einen bestimmten Bereich. Das absolute Minimum wird eingegrenzt.

— Gradienten-Suche: Ausgehend von einem Startpunkt wird längs eines Weges mit dem größten Gefälle, dessen jeweilige Richtung durch den Gradienten der Fehlerquadratsumme definiert ist, ein relatives Minimum erreicht.

Beide Verfahren setzen zutreffende Annahmen über die Kernzahlen sowie die Startwerte oder Bereiche der Kopplungsparameter voraus. Die Gittersuche ist bei mehr als 3-4 Kerngruppen zu aufwendig, da dann mehr als 10 000 Einzelrechnungen mit den in (6.7) angegebenen Richtzeiten erforderlich werden. Die Gradientensuche lokalisiert zwar effektiv ein relatives Minimum; größere Abweichungen von

den vorgegebenen Start-Kopplungen lassen sich jedoch häufig nicht erzielen. Daher gelingt in der Regel nur eine "Feinbestimmung" der Kopplungskonstanten, wenn die Startwerte bereits zutreffend abgeschätzt wurden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Problem einer raschen und effektiven ESR-Spektrensimulation zufriedenstellend gelöst wurde. Aus ENDOR-Spektren entnommene Kopplungskonstanten erleichtern in schwierigen Fällen (vgl. Kap. 4.4) eine befriedigende Wiedergabe des ESR-Spektrums. Größere Probleme bereiten weiterhin die Fälle, in denen entweder das ENDOR-Spektrum nicht sicher zuzuordnen ist oder die durch ENDOR nicht zugänglichen Kernzahlen benötigt werden.
Eine weitere Verbesserung des ESR-Simulationsprogramms ließe sich durch Einführung effektiverer Minimum-Suchmethoden erzielen. Insbesondere wäre die Lokalisierung eines Sattelpunkts ausgehend von einem vorläufigen Minimum wichtig, über den dann ein günstigeres Minimum erreichbar ist (vgl. hierzu z.B. (3)).

6.2 Programme für semiempirische quantenchemische Rechnungen: closed und open shell MNDO sowie MNDO-CI

6.2.1 Das MNDO-Programm

Semiempirische Rechenverfahren der Quantenchemie stellen bei mittelgroßen Molekülen mit bis zu 30-40 Atomen leichter Elemente oft die einzige Möglichkeit dar, entweder bei vorgegebener Geometrie zahlreiche Molekülobservablen abzuschätzen oder durch Geometrieoptimierung zum Verständnis von Struktur und Ladungsverteilung sowie - in Einzelfällen - der chemischen Reaktivität beizutragen. Im folgenden wird zunächst das MNDO-Programm kurz skizziert. Die von M.J.S. Dewar[4] freundlicherweise zur Verfügung gestellte Version wurde durch eine Reihe von Zusätzen erweitert, die unter Verweis auf Anwendungen in den vorangehenden Kapiteln dieser Arbeit ausführlicher diskutiert werden sollen.

Semiempirische Methoden sind als Näherung zu ab initio-Verfahren zu betrachten: Matrixelemente von 1- und 2-Elektronen-Operatoren, angegeben in einer Basis von Atomorbitalen, werden teils vernachlässigt, teils durch ausgehend von Meßgrößen optimierte Parameter ersetzt. Die nachstehend in Abschnitte A bis D unterteilte Beschreibung beginnt vorteilhaft mit den für die Berechnung der Gesamtenergie erforderlichen Matrixelementen in den einzelnen Stufen der Näherung:

A. Einelektronen-Integrale:[5]

exakt:	genähert:
$H_{\mu\nu} = \langle\psi_\mu \vert -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_C \frac{Z_C}{r_C} \vert \psi_\nu\rangle$	$H_{\mu_A\nu_A} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu_A} - \sum_{C\neq A} V_{\mu_A\nu_A,C}$

$$H_{\mu_A\nu_B} = \beta^{o}_{\mu_A\nu_B} \; S_{\mu_A\nu_B} \qquad (A \neq B)$$

μ,ν	Orbital-Laufzahl	$S_{\mu_A\nu_B} = \langle \psi_{\mu_A} \mid \psi_{\nu_B} \rangle$	
A,B	Atom-Laufzahl		
$\psi_{\mu,\nu}$	Atom-Orbital	Überlappung	(6.8)
Z_C, r_C	Kernladung und Abstand		

Unter den Parametern entspricht U_{μ_A} einer Atom-Ionisierungsenergie, welche vom Orbitaltyp abhängt (s, p,...) und jeweils optimiert werden muß. $V_{\mu_A\nu_A,C}$ beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons im Bereich des Atoms A mit der effektiven Kernladung des Atoms C und wird meist durch ein Abstoßungsintegral angenähert:

$$V_{\mu_A\nu_A,C} = Z_C^{eff} \left\langle \psi_{\mu_A}\psi_{\nu_A} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| s_C^2 \right\rangle \qquad (6.9)$$

s_C bezeichnet ein s-Orbital auf Atom C, Z_C^{eff} seine Rumpfladung. Die Überlappungen $S_{\mu_A\nu_B}$ werden in der gegebenen Valenzorbital-Basis aus Slater-s- und p-Funktionen berechnet. Die Parameter $\beta^{o}_{\mu_A\nu_B}$ sind für die chemische Bindung entscheidend, ihre Einführung sowie Optimierung bildet den Kern aller semiempirischen Verfahren. Sie können als Mittelwerte von Einzentren-Parametern angegeben werden:

$$\beta^{o}_{\mu_A\nu_B} = K \frac{\beta^{o}_{\mu_A} + \beta^{o}_{\nu_B}}{2} \qquad (6.10)$$

B. Zweielektronen-Integrale:

Zur Beschreibung der Elektron/Elektron-Wechselwirkung sind 2-Elektronen-Integrale erforderlich. Ihre Behandlung bestimmt wesentlich den Grad der Näherung und - infolge ihrer großen Anzahl - den Rechenaufwand. Für die

2-Elektronen-Integrale gilt exakt:

$$(\psi_\kappa\psi_\lambda|\psi_\mu\psi_\nu) = \langle\psi_\kappa(1)\psi_\mu(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\psi_\lambda(1)\psi_\nu(2)\rangle \qquad (6.11)$$

In semiempirischen Näherungen werden folgende Fälle nicht vernachlässigt:

CNDO: $(\psi_{\kappa_A}\psi_{\lambda_A}|\psi_{\mu_B}\psi_{\nu_B}) = \delta_{\kappa\lambda}\delta_{\mu\nu}\gamma_{AB}$ (6.12)

INDO: zusätzlich alle $(\psi_{\kappa_A}\psi_{\lambda_A}|\psi_{\mu_A}\psi_{\nu_A})$

NDDO/MNDO: alle $(\psi_{\kappa_A}\psi_{\lambda_A}|\psi_{\mu_B}\psi_{\nu_B})$

In den semiempirischen Verfahren werden allgemein nur solche Abstoßungsterme beibehalten, in denen die beteiligten Orbitale auf 2 Zentren A,B lokalisiert sind. Während die älteren Verfahren CNDO und INDO ("Complete" und "Intermediate" Neglect of Differential Overlap) zusätzlich übereinstimmende Orbitale verlangen - davon INDO nur bei den 2-Zentren-Termen -, werden bei MNDO ("Minimum Neglect of Differential Overlap") und NDDO ("Neglect of Diatomic Differential Overlap") alle derartigen Terme berücksichtigt. Unzureichende Näherungen wie im CNDO-Verfahren bewirken, daß z.B. Spinpolarisationseffekte nicht mehr korrekt erfaßbar sind.[5)]

C. Die innerhalb dieser Näherungen erhaltenen oder parametrisierten Matrixelemente können in quantenmechanische Rechenmethoden vom ab initio-Typ eingesetzt werden:

— Hartree/Fock-Rechnungen: Die Wellenfunktion wird als antisymmetrisiertes Produkt (Determinante) von Molekülorbitalen angesetzt, die ihrerseits Linearkombinationen von Atomorbitalen mit zu optimierenden Koeffizienten sind. Die elektronische Gesamtenergie wird unter der Nebenbedingung, daß die Molekülorbitale

paarweise orthogonal bleiben, nach den Koeffizienten optimiert. Es resultiert ein iterativ zu lösendes Gleichungssystem vom SCF- (Self Consistent Field) -Typ. Man kann folgende Fälle unterscheiden:

GS (Ground State): Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzen in Paaren dasselbe räumliche Orbital.

UHF (Unrestricted Hartree/Fock): Die MO-Koeffizienten für Elektronen mit $\alpha(+1/2)$- und $\beta(-1/2)$-Spin werden unabhängig optimiert.

RHF (Restricted Hartree/Fock): Außer den ungepaarten Elektronen gleichen Spins in je einem Orbital werden die restlichen gepaarten Elektronen wie in "GS" behandelt.

— CI (Configuration Interaction): Die Wellenfunktion besteht aus einer Linearkombination von Determinanten, wie sie in den HF-Rechnungen auftreten. Die einzelnen Komponenten werden im einfachsten Fall aus einer Referenz-Konfiguration, dem Resultat einer vorgeschalteten GS- oder RHF-Rechnung, dadurch erzeugt, daß Elektronen formal in die bei HF-Rechnungen anfallenden unbesetzten Orbitale "angeregt" werden. Die Spin-Symmetrie verlangt bei offenschaligen Systemen, daß bestimmte Determinanten zu Gruppen mit relativ zueinander festen Koeffizienten zusammenzufassen sind. Die Energie wird nach den verbleibenden freien Koeffizienten optimiert, die Molekülorbitale bleiben dabei konstant.

D. Die optimierte elektronische Wellenfunktion liefert in GS-Rechnungen neben der Gesamtenergie die Orbitalenergien als Näherungswerte für die Ionisierungsenergien nach

Koopmans' Theorem.[6] Weitere Observablen ergeben sich als Erwartungswerte der zugehörigen Operatoren. Die auftretenden neuen Matrixelemente können bei semiempirischen Verfahren wiederum genähert werden, z.B. zur Berechnung des Dipolmoments in MNDO.[4] "Dichteoperatoren" liefern die Verteilung von Ladung (q) oder Spin (s) im Molekülbereich:

$$\rho_{q,s}(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu} \rho_{\mu\nu}^{(q,s)} \psi_\mu(\vec{r}) \psi_\nu^*(\vec{r}) \qquad (6.13)$$

ψ_μ: Atom-Orbital

Die Koeffizienten $\rho_{\mu\nu}^{(q)}$ werden im Falle der Ladungsdichte als Orbital- ($\mu=\nu$) oder Überlappungs-Populationen ($\mu\neq\nu$) bezeichnet; ihre Summen für ein Atom liefern Atomladungen und Bindungsordnungen. Bei der Berechnung von Spinpopulationen $\rho_{\mu\nu}^{(s)}$ ($\mu=\nu \mathrel{\hat{=}}$ s-Orbital) ist bei semiempirischen Rechnungen zu beachten, daß mit Ausnahme von Wasserstoff die Spindichten am Kern über Proportionalitätsfaktoren zugänglich sind, da die (n-1,...1)s-Elektronen des Atomrumpfs unberücksichtigt bleiben. Die Proportionalitätsfaktoren können aus ab initio -Rechnungen für Atome oder durch Korrelation mit experimentellen Daten ermittelt werden, z.B. für die INDO-Näherung.[5]

6.2.2 Adaption und Erweiterung des MNDO-Programms

Das MNDO-Programm wurde von Prof. M.J.S. Dewar in der Version von 1978 zur Verfügung gestellt, die darin enthaltene Parametrisierung stammt von W. Thiel, M. McKee und H. Rzepa. Die Adaption an die UNIVAC 1108 des Hochschulrechenzentrums wurde von Dr. P. Rosmus und Dr. A. Semkow durchgeführt. 1981 erfolgte die Übertragung des Programms

auf eine DEC-10-Maschine. Neben zahlreichen Rechnungen nach den Methoden "GS" und "UHF" (Abschnitt 6.2.1:C) wurden - wie in den einzelnen Kapiteln dieser Arbeit zitiert - mehrere Programmerweiterungen geschrieben:
Ein eigener RHF-Teil wurde ausgehend von der literaturbekannten Prozedur[7,8] entwickelt und zu folgenden Zwecken eingesetzt:
Ionisierungsenergien werden durch die Differenz der Gesamtenergien zwischen Neutralmolekül und Radikalkation angenähert. Die 1. Ionisierung ist direkt zugänglich, indem die RHF-Molekülorbitale in der Reihenfolge steigender Energie zunächst doppelt besetzt werden und das ungepaarte Elektron in das unterste der noch unbesetzten Molekülorbitale eingesetzt wird. Bei höheren Ionisierungen sind Symmetrie- oder Orbital-Verbote zu beachten, nach denen die zu besetzenden Orbitale ausgewählt werden müssen. Dabei kann festgelegt werden, wieviele Orbitale einer bestimmten Symmetrierasse auftreten müssen, und bei der Auswahl der doppelt besetzten Orbitale können "Lücken" für das ungepaarte Elektron gelassen werden ("Lochzustände"). Die entwickelten Routinen zur Symmetrie-Klassifizierung erfassen beliebige endliche Punktgruppen. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß derart berechnete Ionisierungsenergien stets niedriger liegen als die nach Koopmans' Theorem aus den Orbitalenergien erhaltenen, da das System nach Entfernung eines Elektrons neue Stabilisierungsmöglichkeiten durch Ladungsumverteilung erlangt. Die Korrelationen von berechneten mit experimentellen Werten lassen sich gegebenenfalls verbessern (vgl. u.a. Abschnitte 3.2 und 5.3).
s-Spindichten sind aus RHF-Rechnungen erst nach Einschluß

von Konfigurations-Wechselwirkung zugänglich, da durch den andernfalls unterdrückten Polarisationsmechanismus ein wesentlicher Anteil von Spindichte zum Kernort gelangt. UHF-Rechnungen, die diesen Mechanismus berücksichtigen und somit brauchbare Näherungswerte liefern, zeigen häufig folgenden nachteiligen Effekt: Die UHF-Wellenfunktion eines Dublett-Radikalgrundzustands mischt Zustände höherer Multiplizität (Quartett, Sextett...) bei, was die entsprechenden Spindichten unter Umständen unbrauchbar macht. Andererseits kann die Dublett-RHF-Wellenfunktion vorteilhaft als Referenz-Konfiguration einer CI-Rechnung verwendet werden, welche die Spinpolarisation zufriedenstellend beschreibt. Hierzu wurde der in der MNDO-Erstversion enthaltene CI-Teil neu konzipiert. Ausgehend von einer RHF-Referenzwellenfunktion werden CI-Komponenten durch maximal doppelte Anregung aus besetzten in unbesetzte Orbitale erzeugt. Aus einem Singulett können so maximal 4, aus einem Dublett maximal 5 ungepaarte Elektronen resultieren. Je nach Zahl der ungepaarten Elektronen erhält man mehrere Zustände bestimmter Multiplizität:[9)]

Anzahl ungepaarter Elektronen	0	1	2	3	4	5
Anzahl von Singuletts	1		1		2	
Dubletts		1		2		5
Tripletts			1		3	
Quartetts				1		4
Quintetts					1	
Sextetts						1

(6.14)

Die Zustände (6.14) werden als Linearkombinationen von Determinanten mit vorgegebenen Koeffizienten dargestellt. Von Interesse ist die Angabe dieser Linearkombinationen für die beiden Dubletts aus 3 ungepaarten Elektronen: die erste dieser Kombinationen, die durch Einfachanregung aus einer Dublett-Referenzfunktion gebildet werden, leistet einen Hauptbeitrag zur CI-berechneten Spindichte:[9)]

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[|\ldots\phi_i\bar{\phi}_j\phi_k| + |\ldots\bar{\phi}_i\phi_j\phi_k| - 2|\ldots\phi_i\phi_j\bar{\phi}_k|\right]$$
$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\ldots\phi_i\bar{\phi}_j\phi_k| - |\ldots\bar{\phi}_i\phi_j\phi_k|\right] \qquad (6.15)$$

Hierbei bedeuten $\phi_i, \bar{\phi}_j$ einfach besetzte Orbitale mit α/β-Spin; die übrigen Orbitale sind doppelt besetzt und allen Determinanten gemeinsam. Bei den durchgeführten Spindichte-Rechnungen wurde in der Regel nur ein Teil der Φ_1-Kombinationen einbezogen, da aus Kapazitätsgründen die Gesamtzahl der Konfigurationen auf 60 beschränkt war.

Die CI-Wellenfunktion wird als Linearkombination der beschriebenen Komponenten angesetzt. Zur Optimierung der Gesamtenergie nach diesen Koeffizienten werden Matrixelemente zwischen den jeweils auftretenden Determinanten benötigt, zu deren Berechnung Slater-Regeln[10)] zu berücksichtigen sind. Energie und Koeffizienten werden aus einer Diagonalisierungsprozedur erhalten; bei Kenntnis der Koeffizienten sind dann Ladungs- und Spindichten (6.13) zugänglich. Einschränkend ist zu den so berechneten Spindichten anzumerken: Die begrenzte Gesamtzahl der berücksichtigten Konfigurationen kann bedeuten, daß nur Näherungen zugänglich sind. Für eine Beurteilung durch Vergleich mit

MNDO/UHF-Ergebnissen liegen noch nicht genügend viele Beispiele vor.

Ein wichtiger Aspekt von MNDO-Berechnungen soll abschließend behandelt werden: Im Programm erfolgt die Geometrieoptimierung mit Hilfe einer Davidson-Fletcher-Powell-Subroutine.[11] Dabei werden ausgehend von einem Startpunkt entweder über alle 3N-6 internen Molekülkoordinaten oder einen ausgewählten Teilsatz hiervon Minima der Gesamtenergie lokalisiert. Als Richtungsanzeiger für das größte Gefälle dient der Gradient der Energie: Vom Startpunkt aus wird zunächst das Energieminimum längs des Gradienten durch Optimierung nur einer Variablen bestimmt. Vom neuen Punkt aus wiederholt sich diese Prozedur, falls nicht gewisse Abbruchkriterien erfüllt sind. Diese einfache Optimierungsprozedur kann zur Generierung von Reaktionswegen oder Hyperflächen ausgebaut werden: Ein oder zwei "externe" Parameter werden schrittweise variiert, die verbleibenden "internen" Parameter jeweils optimiert. Zur Verkürzung dieses insbesondere bei CI-Einschluß sehr zeitaufwendigen Verfahrens wurde eine weitere Möglichkeit hinzugefügt: Zwischen vorgegebener Ausgangs- und Endgeometrie eines Moleküls kann ein "linearer Übergang" stattfinden, indem sämtliche Geometrieparameter - wahlweise kartesische Koordinaten oder Abstände, Bindungs- und Diederwinkel - mit jeweils derselben Schrittzahl zwischen Ausgangs- und Endwert variiert werden. Die dabei erhaltenen Energiewerte definieren eine obere Grenze einer möglichen Reaktionsbarriere.

6.3 HMO-Rechnungen mit Zustandsparametern

Das HMO- (Hückel-Molekül-Orbital) -Verfahren[12,13] kann für Serien analog aufgebauter planarer Molekülsysteme, insbesondere solchen, die für semiempirische Rechnungen zu umfangreich sind, häufig Ionisierungsenergien und ESR-Kopplungskonstanten in guter bis vorzüglicher Übereinstimmung mit Meßdaten liefern. Voraussetzung hierfür ist, daß die Parameter h_i für alle Zentren i sowie k_{ij} für Paare benachbarter Zentren i,j brauchbar abgeschätzt werden. Zur automatischen Festlegung des optimalen Parametersatzes wurde ein Programm mit folgenden Grundzügen entwickelt:

1) Innerhalb einer Molekül-Serie werden zunächst für jedes einzelne Molekül ausgewählte Ionisierungsenergien und/oder ESR-Kopplungskonstanten berechnet. Die Ionisierungen ergeben sich via Koopmans'-Näherung aus Orbitalenergien, die Kopplungen über Spindichten nach der McConell-Beziehung:[14]

$$a_x = Q_x \rho_x + \sum_Y Q_{xy} \rho_y \qquad (6.16)$$

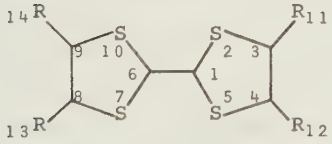
Die vorkommenden Q-Faktoren können der Literatur[15] entnommen oder aus Korrelationen mit Meßdaten bestimmt werden; die π-Spindichten $\rho_{x,y}$ werden am einfachsten aus den HMO-Koeffizientenquadraten $\rho_\mu = c^2_{J\mu}$ oder zeitaufwendiger durch Zwischenschalten der McLachlan-Prozedur[16] erhalten.

2) Ein Satz abgeschätzter "globaler" Parameter wird vorgegeben. Ein bestimmter Parameter dieses Satzes (z.B. h_C, k_{CC} usw.) wird entsprechend der Programmeingabe auf alle in Frage kommenden Positionen (h_C) oder

Zentrenpaare (k_{CC}) der betreffenden Moleküle übertragen und so die Hückel-Matrix für jedes Molekül definiert.

3) Die Fehlerquadratsumme zwischen den berechneten HMO-Größen und den zum Vergleich eingegebenen experimentellen Werten wird nach dem Davidson-Fletcher-Powell-Verfahren optimiert. Alternativ können die Parameter manuell variiert und die berechneten Observablen jeweils abgerufen werden.

Ein Beispiel soll abschließend die erforderliche Eingabe verdeutlichen. Ausgewählt wurde eine Optimierung von h- und k-Parametern aus Abschnitt 5.2 im Falle von 3 Tetrathiafulvalen-Derivaten:



R = H, CH_3, SCH_3

(I),(II),(III) (6.17)

Der in Abb. 6.1 wiedergegebene kommentierte Input-File (zur Parameterwahl vgl. 5.2) besteht aus 5 Blocks:

— Nach drei einleitenden Zeilen folgen die Zentrenzahl (10) des Moleküls (I) sowie die Startwerte für die auftretenden h- und k-Parameter (Einheit: eV) zusammen mit einem Paar von Zentrennummern. Nach einer Leerzeile schließt sich die Aufzählung der Zentren oder Zentrenpaare an, für die diese Parameter gelten. Dies wiederholt sich für alle Moleküle.

— Im folgenden Block sind die experimentellen Daten einzugeben, deren bestmögliche Reproduktion Ziel der Optimierung ist. Für Ionisierungen ist die Angabe der MO-Nummer - beginnend mit dem tiefstliegenden

```
.RUN DSK0:HMO[1602,1300001
 TTF
H 3                                          ; 3 MOLEKUELE
 10                                          ; 10 ZENTREN FUER MOL. 1
  1  1    7.72                              ; H(C, ZENTRALE BINDUNG)
  2  2    9.36                              ; H(S)
  3  3    7.20                              ; H(C, RING-BINDUNG)
  1  6    3.20                              ; K(CC)
  1  2    1.98                              ; K(CS)
  2  7    0.19                              ; K(SS, THROUGH SPACE)

  1  1  6  6                                        ; UEBERTRAGUNG AUF ALLE
  2  2  5  5  7  7 10 10                           ; ZENTREN
  3  3  4  4  8  8  9  9
  1  6  3  4  8  9
  1  2  1  5  2  3  4  5  6  7  6 10  7  8  9 10
  2  7  5 10  2  5  7 10
 ---  --  --  --  --
 14                                          ; 14 ZENTREN FUER MOL. 2
 11 11    12.19                             ; H(CH3)
  3 11     2.45                             ; K(C-CH3)

  1  1  6  6
  2  2  5  5  7  7 10 10
  3  3  4  4  8  8  9  9
  1  6  3  4  8  9
  1  2  1  5  2  3  4  5  6  7  6 10  7  8  9 10
  2  7  5 10  2  5  7 10
 11 11 12 12 13 13 14 14
  3 11  3 12  8 13  9 14
 ---  --  --  --  --
 14                                          ; 14 ZENTREN FUER MOL. 3
 11 11     9.72                             ; H(SCH3)
  3 11     1.58                             ; K(C-SCH3)

  1  1  6  6
  2  2  5  5  7  7 10 10
  3  3  4  4  8  8  9  9
  1  6  3  4  8  9
  1  2  1  5  2  3  4  5  6  7  6 10  7  8  9 10
  2  7  5 10  2  5  7 10
 11 11 12 12 13 13 14 14
  3 11  3 12  8 13  9 14
 ---  --  --  --  --
5:00
25.
  0  7  1 6.83       6.78                  ; EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE WERTE
  0  6  1 8.69       8.78
  0  5  1 9.76       9.66
  0  4  1 10.18      10.01
  0  3  1 10.56      10.57
  0 11  2 6.46       6.54
  0 10  2 7.98       7.91
  0  9  2 9.23       9.24
  0  8  2 9.45       9.48
  0  7  2 9.65       9.82
  0 11  3 6.66       6.62
  0 10  3 7.92       7.94
  0  9  3 8.89       8.85
  0  8  3 9.25       9.31

  0  7  3 9.55       9.55
 ---  --  --  --
  1  1  2  1  3  1                         ; UEBERTRAGUNG DER GLOBALEN PARAMETER
  1  2  2  2  3  2                         ; AUF ALLE MOLEKUELE
  1  3  2  3  3  3
  1  4  2  4  3  4
  1  5  2  5  3  5
  1  6  2  6  3  6
  2  7
  2  8
  3  7
  3  8
```

Abb. 6.1 Input-File zur automatischen Optimierung von HMO-Parametern

Orbital - (2. Spalte) sowie der Molekül-Nummer (3. Spalte) erforderlich.

— Der letzte Block enthält Angaben, welche HMO-Parameter in welchen Molekülen vorkommen (vgl. Abb. 6.1). Die ersten 6 Parameter sind den 3 Molekülen gemeinsam, es folgen je 2 Parameter nur für das 2. und 3. Molekül.

6.4 Adaption des scattered wave Xα-Programms

Eine Version des scattered wave Xα-Programms von M. Cook, B. Bursten und G. Stanley - freundlicherweise von Prof. J. Weber, Universität Genf, zur Verfügung gestellt - wurde an die DEC-10-Anlage des Hochschulrechenzentrums adaptiert. Für eine detaillierte Beschreibung dieses Rechenverfahrens, das im Vergleich mit semiempirischen Methoden als erheblich aufwendiger zu bezeichnen ist, sei auf die Literatur verwiesen.[17-19] Ausgangspunkt ist ein Ansatz der elektronischen Wellenfunktion als Determinante (antisymmetrisiertes Produkt) von Molekülorbitalen, so daß auch hier die in 6.2.1 diskutierten Varianten GS, RHF und UHF unterschieden werden. Die Molekülorbitale werden als Linearkombination von Basisorbitalen dargestellt, die am Ort der einzelnen Atome zentriert sind. Diese Basis ist in einer für Xα charakteristischen Weise wie folgt definiert:[19]

$$\psi_m^{(L)}(r,\theta,\phi,E) = Y_L^m(\theta,\phi)\cdot\begin{cases}\Phi_L(r,E) & \text{für } 0 \le r \le S\\ J_L(r,\kappa) + c_L(E)\cdot K_L(r,\kappa) & \text{für } r > S\end{cases} \qquad (6.18)$$

Die Winkelabhängigkeit des als Funktion der Polarkoordinaten r,θ,ϕ dargestellten Basisorbitals ist, beschrieben durch den Faktor Y_L^m (L = 0,1,2...), der von s,p,d..-Orbitalen in semiempirischen Rechnungen vergleichbar. Für die Abhängigkeit vom Radius r werden 2 Bereiche unterschieden:

— Innerhalb einer Kugel vom Radius S um das Atomzentrum wird der Radialanteil durch eine numerisch ermittelte Funktion $\phi_L(r,E)$ beschrieben. Dazu dient der Radialteil einer Molekül-Potentialfunktion v(r) um dieses Zentrum, welche für die Wechselwirkung eines Elektrons mit den Feldern der Kerne sowie dem gemittelten Feld der übrigen Elektronen gilt. Startwerte für diese Molekülpotentiale im Xα-Programm müssen zuvor durch das Programm MOLPOT bestimmt werden.

— Außerhalb der "inneren" Sphären um jedes Atom wird für die Atom-Zwischenräume zunächst ein konstantes gemitteltes Potential V_{int} angesetzt. Die r-Abhängigkeit der Basisorbitale (6.18) wird durch "sphärische Bessel-Funktionen" $J_L(r,\kappa)$ und $K_L(r,\kappa)$ beschrieben, die sich in mathematisch geschlossener Form darstellen lassen.[20] $c_L(E)$ (6.18) ist so festgelegt, daß für r=S stetige Differenzierbarkeit vorliegt. Die Atom-Zwischenräume werden durch eine das ganze Molekül umschreibende Kugel begrenzt, außerhalb deren ein radialsymmetrisches Potential angenommen wird.

Die Energieparameter E und $\kappa = \sqrt{E - V_{int}}$ sind bis hierhin frei wählbare Größen. Die Festlegung von E auf diskrete Werte der Orbitalenergien ε_ν erfolgt durch eine Determinanten-Bedingung. Zugleich werden die MO-Koeffizienten durch Vektoren $\vec{c}_\nu$ definiert:

$$\det \hat{M}(\varepsilon_\nu) = 0 \qquad \hat{M}(\varepsilon_\nu)\vec{c}_\nu = \vec{0} \tag{6.19}$$

Hierbei repräsentiert M(E) die von E abhängige Säkularmatrix in der Basis der Xα-AO's.[19] Da $\hat{M}(E)$ nicht in der Form $\hat{A} + E\hat{B}$ geschrieben werden kann, werden die ε_ν statt durch Diagonalisierung durch eine numerische Lösung von $\det \hat{M}(E) = 0$ ermittelt. Außer der Berechnung der Orbitalenergien ε_ν sind folgende Möglichkeiten gegeben: Über die Zwischenstufe von Ladungsdichten kann ein neues Molekülpotential erzeugt werden. Damit besteht die Möglichkeit einer Iteration bis zu selbstkonsistenten Potentialwerten. Des weiteren ist die Ladungs- und Spinverteilung in Molekülen aus den Xα-Molekülorbitalen zugänglich. Spindichten am Kernort werden durch die Verwendung der flexiblen Basisfunktionen Φ_L (6.18) häufig in zufriedenstellender Näherung erhalten.[18]

Xα-Rechnungen erfordern umfangreiche Vorbereitungen, wozu folgende unabhängige Programme dienen:

— SHS: Für jede Atomsorte des Moleküls wird eine Atom-Xα-Rechnung nach dem Herman-Skillman-Verfahren[21] durchgeführt.

— MOLPOT: Aus den von SHS gelieferten Atompotentialen wird durch Überlagerung ein Molekülpotential erzeugt.

— YLM3: Bei der Xα-Rechnung können Symmetrie-Eigenschaften des Moleküls weitgehend ausgenutzt werden: $\hat{M}(E)$ (6.19) zerfällt in Blocks für jede Symmetrierasse. YLM3 erstellt dazu eine Datei mit Symmetrieangaben, die im Xα-Hauptprogramm Verwendung findet.

Die eigentliche Xα-Rechnung erfolgt in zwei Stufen: Für das von MOLPOT gelieferte Potential werden zunächst Orbitalenergien bestimmt (Prozedur ESEARCH).

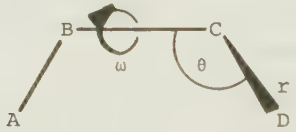
Mit der Subroutine SCF können anschließend die oben beschriebenen Iterationen durchgeführt werden.
Die Xα-Methode wurde zu Spindichte-Berechnungen am Radikalanion von Isotrithion angewandt (vgl. Abschnitt 5.4).

6.5 Graphik-Programme

Zur graphischen Präsentation von Ergebnissen sowie zur korrekten Eingabe von Strukturen in das MNDO-Verfahren wurden mehrere kleinere Programme erstellt:

A. WICO:

Dieses Programm ermittelt die kartesischen Koordinaten eines Satzes von Punkten, indem ausgehend von bereits bekannten Punkten ein neuer Punkt D durch die Angabe von Abstand r, Bindungswinkel θ und Diederwinkel ω definiert wird (ω: Winkel zwischen den Ebenen BCD und ABC):



(6.20)

Die 3 ersten Punkte des Satzes nehmen Standardlagen ein (im Ursprung, auf der positiven x-Achse und im +x,+y-Quadranten), für die folgenden Punkte stehen dann immer 3 Bezugspunkte A,B,C zur Verfügung, die eine beliebige Plazierung des neuen Punktes D nach Maßgabe von r,θ,ω erlauben. Umgekehrt können aus den bekannten Koordinaten von vier Punkten A,B,C,D die Struktur-Parameter r,θ,ω berechnet werden.
Das Programm wurde für den Dialogbetrieb an einem Bildschirm-Terminal ausgelegt. Neben den beschriebenen Funktionen (Eingabe von r,θ,ω-Werten, Drucken der kartesischen

Koordinaten, Berechnung von r,θ,ω für vier gegebene Punkte) wurden als weitere Anwendungsmöglichkeiten hinzugefügt:
Erstellen der MNDO-Eingabe: Das Programm legt eine Datei an, welche den MNDO-Eingabeerfordernissen für Molekülgeometrien entspricht. Dabei können Symmetrie-Bedingungen, d.h. Gleichsetzung von bestimmten r,θ,ω-Werten gemäß der Molekül-Symmetrie, berücksichtigt werden.
Zeichnen einer Struktur: Hierzu werden die durch ihre kartesischen Koordinaten definierten Punkte perspektivisch in eine Ebene projiziert. Zur Kontrolle der eingegebenen Struktur kann ihre Lage zunächst auf dem Bildschirm oder Zeilendrucker dargestellt werden ("Pseudo-Graphik"). Für illustrative Zwecke ist ein automatisches Zeichnen durch einen HP-7220S-Plotter möglich: Jeder Punkt wird durch einen Kreis mit variablem Radius je nach Lage vor oder hinter der Projektionsebene dargestellt. Verbindungslinien werden eingezeichnet, sobald der Abstand zweier Punkte einen von ihren Atomnummern abhängigen Minimalwert unterschreitet, der zuvor einzugeben ist. Die wechselseitige Verdeckung von Kreisen und Strecken wird berücksichtigt. Als Beispiel einer komplizierten Struktur (Abb. 6.2) wird die Darstellung eines Ammoniumion/Kryptand-Komplexes (Kryptand: 4,10,16,22,27,32-Hexaoxa-1,7,13,19-tetraazatricyclo $[11.11.5.5^{7,19}]$tetratriacontan) gewählt. Eine Kombination beider Benutzungsmöglichkeiten hilft, Fehler in der Geometrie-Eingabe zu MNDO oder anderen quantenchemischen Programmen zu vermeiden und verhindert so unnötige Zeitverluste.

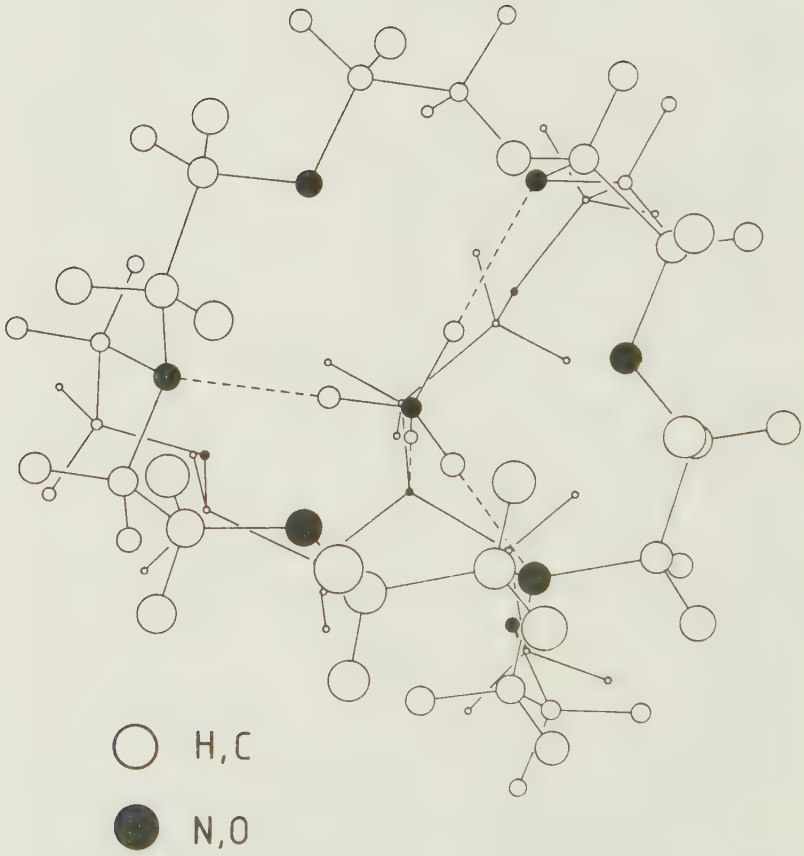


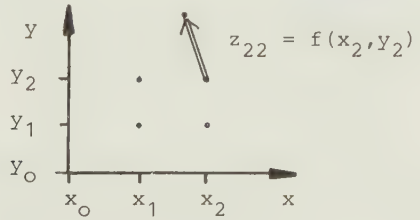
Abb. 6.2 Perspektivische Plotterzeichnung eines Kryptand-Komplexes mit Hilfe des Programms WICO

B. DIAG:

Dieses Programm zur Erstellung von xy-Diagrammen erlaubt innerhalb eines automatisch gezeichneten und beschrifteten Achsensystems, einzelne Punktepaare entweder durch eine interpolierte Kurve zu verbinden oder die Ausgleichsgerade einzutragen. Beispiele finden sich in den Kapiteln 3 und 5 (Abb. 3.3 und 3.4, Abb. 5.15).

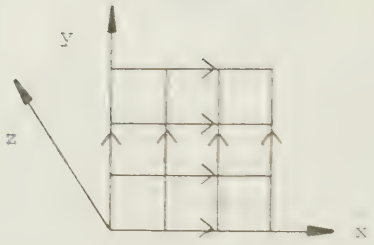
C. 3D-PLOT:

Hiermit kann die Abhängigkeit einer Größe von zwei Variablen graphisch dargestellt werden, z.B. die der MNDO-Gesamtenergie von zwei Geometrieparametern, indem eine im 3-dimensionalen Raum verlaufende zusammenhängende Fläche in die Ebene projiziert wird. Ausgangspunkt ist eine Schachbrett-Anordnung von Punkten (x_i,y_i), in der die Funktionswerte $z_i = f(x_i,y_i)$ jeweils nur für die Eckpunkte des Gitters gegeben sind. Einzugeben sind dazu lediglich die z_i-Werte in einer festgelegten Reihenfolge sowie die Maschenlänge, da das Programm eine äquidistante Einteilung längs der x- und y-Achse verlangt:



(6.21)

Durch jede Punktreihe parallel zu x- und y-Achse wird eine Spline-Interpolations-Kurve gelegt. Diese Kurven liegen jeweils in einer Schar von Parallel-Ebenen zur xz- und zur yz-Koordinatenebene:



(6.22)

Die so bestimmtem Raumkurven werden in die Ebene projiziert und auf dem HP-7220S-Plotter gezeichnet (vgl. Abb. 6.3). Dabei wird der Eindruck einer geschlossenen Fläche hervorgerufen, da das Programm die Verdeckung von im Hintergrund liegenden Teilen der Fläche berücksichtigt.

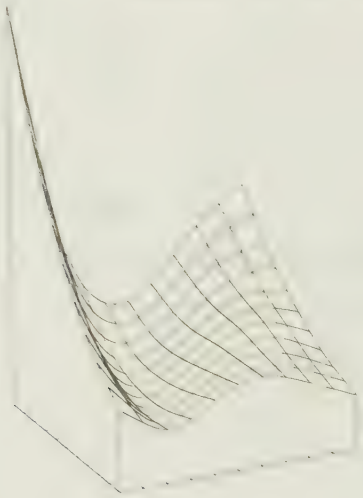


Abb. 6.3 Modellfläche zur Demonstration des 3D-PLOT-Programms

6.6 Beispiele für die Anwendung der adaptierten und erstellten Programme

Die Programm-Bibliothek des Arbeitskreises, die von Dr. P. Rosmus und Dr. A. Semkow begründet und um eine Reihe von eigenen Zusätzen erweitert wurde, hat bisher zahlreiche Anwendungen gefunden. Zur Zusammenstellung einer Anzahl von Beispielen sei ein Tagungsbericht vom ACS Meeting in Kansas City, September 1982, wiedergegeben:

MOLECULAR STATE 'FINGERPRINTS' AND SEMIEMPIRICAL HYPERSURFACE CALCULATIONS — USEFUL CORRELATIONS FOR THE EXPERIMENTALIST TO TRACK SHORT-LIVED MOLECULES (1,2)

H. Bock[a,b], R. Dammel[a] and B. Roth[a]

Chemistry Departments, Universities of Frankfurt[a] and of Michigan[b], D-6000 Frankfurt/Main 50, Niederurseler Hang, West Germany, and Ann Arbor, Michigan 48109, United States

Dedicated to the memory of my colleague Ralph W. Rudolph, Professor of Chemistry, The University of Michigan, Ann Arbor

Nowadays even the synthetic chemist, relying on one of the many well-tested semiempirical quantum chemical procedures, can perform approximate hypersurface calculations for his somewhat larger molecules. Despite some pitfalls - for example, concerning reaction pathways without the molecular dynamics involved - valuable suggestions are provided on the energy differences and the structural changes between individual molecular states, e.g. in redox reactions. As an advantage for the experimentalist, the correlation of theoretical predictions with easily accessible measurement data such as ionization patterns or spin coupling multiplets is strongly emphasized: thus, not only the validity of underlying assumptions can be checked but also the numerical precision added to the calculated trends.

For the practical design of hypersurfaces, i.e. cuts through the (3n-6)dimensional hyperspace, some hints are outlined. The main purpose, however, is to illustrate the usefulness of hypersurface calculations especially for the detection, identification and characterization of unstable molecules. Examples chosen comprise the structure of RS-C≡C-SR, the relative stability of thioacroleine isomers C_3H_4S, the structural changes accompanying the oxidation of hydrazine and some of its derivatives, the isomerization of tetrahedrane to cyclobutadiene both thermally as well as on oxidation, the predicted existence of F_2SS and nonexistence of Cl_2SS or H_2SS, and, finally, some aspects of the thermal decomposition of methyl and vinyl azides.

The 'paradigm for electronic requirements of clusters' as emphasized by the late R.W. Rudolph - to whom this memorial symposium of the American Chemical Society is dedicated - and also by

K. Wade, R.E. Williams and others[1] is one of the many intrinsic relationships between the topological structure, the charge distribution and the minimum potential energy of molecules in their ground states[5]. Together with numerous other theoretically derived rules or empirically found regularities - starting with early contributions such as the (4n+2) π-electron postulate of E. Hückel, the orbital diagrams of A.D. Walsh or the Gillespie-Nyholm electron pair repulsion model, to mention just a few[5] -, these useful approaches are more and more applied by chemists in their daily work to stimulate research and to rationalize results. And it is within this scope and on this occasion, that experience with semiempirical hypersurface calculations gathered over several years will be summarized without diving into the theoretical foundations repeatedly reviewed by others elsewhere, e.g. [6,7].

Molecules change their properties on acquisition or loss of energy and the individual state of a molecule can be characterized by the energy difference to a preceding or to a subsequent state, as well as by the respective charge distribution. The 'molecular state' picture has been and is used by the chemist for his own benefit in many ways, for example, to disentangle the multitude of known compounds and their numerous properties by defining 'parent systems' and 'substituent perturbations', or more generally, to compare 'equivalent states' of 'chemically related', preferably iso(valence)electronic molecules[5]. The wealth of data resulting from physical measurements of molecular properties has been largely rationalized in this way.

A special case are those molecules which are too unstable to survive storage under normal laboratory conditions. Usually, they are detected, identified and characterized by their molecular state 'fingerprints'. Among the multitude of methods available from the physical armory, photoelectron spectroscopic ionization patterns[4] and electron spin resonance signal multiplets[3] may serve as examples for well-developed tools, which are easily accessible to the preparative chemist and which provide information on either the energy differences between or the structure in individual molecular states[5]. Quite often, however, the short-lived intermediates produced are unique species lacking analogy to already known compounds. If their size does not exceed a few atoms, rigorous quantum chemical calculations including most of the correlation energy frequently are well-suited to reproduce the measured data with a numerical accuracy sufficient to unambiguously identify the compound prepared[5]. On the other hand, for larger molecules, especially those of low symmetry, a large gap opens between the reliability of the quantum chemical predictions and the computing time needed for them[6,7]. Fast semiempirical calculation procedures are presently one reasonable compromise - expecially if applied to generate molecular property 'hypersurface' maps providing insight into the overall behaviour of the ensemble of atoms investigated, and if supported by as close as possible correlation with experimental data.

The approach outlined above i.e. substituting more precise quantum chemical calculations at a given fixed geometry by a screening process varying structural parameters and improving this approximation by fit to measurement, however, contains numerous inherent pitfalls. Most evident is the discrepancy between the reality that the energy within a three-dimensional molecule is distributed over its 3n-6 internal degrees of freedom and the rather limited visualization on two-dimensional hypersurfaces with the third coordinate representing a molecular property e.g. its total energy. Even if those two-dimensional cuts through (3n-6)-dimensional hyperspaces are guided by the chemist's intuition and some simplifying recipes discussed later, only the correspondence to all molecular data measured independently will justify the underlying assumptions and severe restrictions involved. On the other hand, some otherwise inaccessible insight might compensate for the risk taken.

This applies especially to the pathway of chemical reactions: despite all that is known about reaction behaviour, understanding of it is rather shallow[8]. Within this area of intensive research stretching from molecular beam experments[7] to rigorous quantum mechanical calculations of reaction channels[7] the chemist successfully anchors himself to life-belts such as the well-tested Woodward-Hoffmann rules or e.g. the X-ray structure relationships by Bürgi and Dunitz[6]. Short-lived molecules, which are by definition reactive, might also add some facets: starting from a given structure, i.e. without preceding collision and energy transfer between the deformed reactants, the products are formed. And despite all reservation concerning two-dimensional cuts through 3n-6 dimensions and the neglect of molecular dynamics[9], semiempirical hypersurface calculations can at least stimulate experiments (cf. Example VI given later).

In the following, experience on semiempirical hypersurface calculations - mostly applying the MNDO approximation[9] - is reported. As will be exemplified, correlation with experimental data on structures, isomer stabilities, ionization patterns or ESR coupling constants ranged between satisfactory and acceptable. Altogether, they have been of great help in tracking some short-lived molecules.

Some Hints on the Design of Hypersurface Calculations.

Background Philosophy. Within the framework of the Born-Oppenheimer approximation [11], the solutions of the Schroedinger equation, $H\Psi = E\Psi$, introduce the concept of molecular structure and, thereby, the total energy hyperspace: provided that the electronic wave function varies only slowly with the nuclear coordinates, electronic energies can be calculated for sets of fixed nuclear positions. The total energies i.e. the sums of electronic energy and the energy due to the electrostatic re-

pulsions, in return, form a potential in which the motions of the nuclei occur. Variation of some structural parameters then generates total energy hypersurfaces and, in an approximate way, the changes in the nuclear coordinates might be considered as moving atomic mass points in the corresponding potential.

For chemical purposes, substitution of total energy hypersurfaces by those based on the heat of formation seems more reasonable, with the difference given by the zero point energy corrections. However, their calculations from first principles can be rather cumbersome (12) and, moreover, for a given variation of some nuclear coordinates it usually can be assumed that the change in zero point energy is small compared to that of the total energy. On the other hand, several semiempirical quantum chemical procedures which are appropriately parametrized often yield satisfactory approximations for molecular heats of formation (10) and, therefore, ΔH_f hypersurfaces have become rather common.

The Selection of Hypersurface Coordinates. Energy hypersurfaces for nonlinear molecules comprising n atoms depend parametrically on all 3n-6 internal nuclear coordinates. Considering all of them, however, would require computing times which already for medium-sized molecules would easily exceed human life-span (6), and, obviously, lead to a visualization chaos. Own experience in the design of hypersurface calculations can be summarized in the following (trivial) hints:

i. Consultation of molecular structure data compilations can guide the chemical intuition, which parts of the molecule are most strongly affected by a given perturbation and which subunit structural parameter changes might be neglected within a preliminary screening.

ii. Transformation of Cartesian coordinates of individual nuclear positions into angular coordinates, whenever possible, is strongly advisable and will, in general, considerably simplify any structural optimization. Characterizing the molecule by bond distance, bond angles and especially by dihedral angles not only helps to define the essential perturbation of the system and to choose less affected subunits with fixed structural parameters, but also to emphasize the symmetry of the system more strongly.

iii. Symmetry restrictions, whenever justifiable, will also considerably reduce the computing time needed for the calculation of potential energy minimum structures, e.g. for optimizations using a center of inversion by almost one half. In addition, deviations from known equilibrium structures denoted by their symmetry can be avoided. Sometimes, definition of local symmetry for specific subunits is recommended. On the other hand, symmetry constraints outside potential energy minima should be handled with great care.

iv. Sometimes "dummy" centers have to be introduced, relative to which movements are defined, e.g. for 3 atoms in a row one outside the connecting line to avoid an additional degree of freedom due to under-determinated coordinates. Quite often, even for fully defined coordinate systems, the introduction of 'dummies' relative to which certain movements are carried out can be of advantage.

v. For many problems it can be very helpful to first estimate how many and which structural isomers have to be included. Graph-theoretical approaches for given coordination numbers of the individual centers allow one to generate the set of possible connectivity combinations for a certain ensemble (13), from which the most probable can be selected for preliminary pin-point calculations. The resulting total energies can be used to choose all structures to be considered within a certain, chemically feasible energy range.

vi. Last, but not least, the hypersurface coordinates - for all practical purposes not exceeding three - have to be chosen. With reference to more detailed discussions of the many difficulties involved (6), the obvious first approach is to try to connect as many of the precalculated (cf. v.) structures within the given energy range by as few as possible perturbation coordinates, preferably by angle variations (cf. ii. and iii.)

The application and the usefulness of the above hints as well as some more special ones will be illustrated by the Examples I to VI presented later on.

Computing Time Estimates. Due to the complexity of the problem - starting from the size of the molecule(s) incorporated and the calculation procedure chosen, via the number of parameters varied and the density of calculations performed along the perturbation coordinate(s), to the information wanted and, finally, the way the results are printed or plotted - there is no general approach to evaluate hypersurface computation costs. Nevertheless, some ratio between investment and product can be approximated as soon as the problem and the answers aimed at are specified.

For all of the examples presented (Figures 1 to 6), due to the close correlation with experimental data emphasized, only semiempirical calculations were needed, and especially the MNDO procedure (10) proved to be reliable for most purposes. For instance, Koopman's deviations (5), $\Delta IE_n^V = -\Delta\varepsilon_J^{MNDO}$, between photoelectron spectroscopically determined spacings in vertical ionization patterns, ΔIE_n^V, and differences in calculated MNDO eigenvalues, $-\Delta\varepsilon_J^{MNDO}$, hardly ever exceeded standard errors SE ≤ 0.3eV in corresponding linear regressions. Also, MNDO optimized potential energy minimum geometries in most cases closely resemble known molecular structures. In addition to the obviously achieved reasonable parametrization for main group elements up to n = 3, i.e. including elements such as silicon, phosphorus or sulfur, the Davidson-Fletcher-Powell subroutine included in the MNDO pro-

from 'finite difference', reach potential energy surface minima by an energy gradient method, usually leads to rapid convergence of the calculation performed. To provide some idea on computing times needed, it takes about 2 minutes to calculate one point on the C_2H_3N energy surface (Figure 6) using a DEC 1091 computer.

More important with respect to computing costs, however, is the design of the hypersurface calculations as outlined in the preceding subchapter. Varying the particularly convenient sets of bond distances, bond angles and dihedral angles only for the most strongly perturbed subunits considerably lowers expenses. Most important, obviously, is the appropriate choice of 2 perturbation coordinates out of the 3n-6 possible ones. According to the permutation formalism, $\binom{3n-6}{2} = \frac{1}{2}(3n^2-13n+14)$ combinations can be chosen, e.g. for the six-atom ensemble C_2H_3N already 66. If all essential isomeric species within a chemically reasonable total energy range can be arranged on a surface specified by only one pair of coordinates, the question to answer next is how many points have to be calculated along each parameter axis to obtain the necessary resolution. For an n by m frame, the careful specification of the n·m computations can be quite essential, e.g. for the 240 hypersurface points calculated for the vinylnitrene rearrangement (Figure 6), already 240 x 2 = 480 minutes = 8 hours CPU time were needed - not counting the backward calculations needed to control the results obtained (6), and the effort to achieve appropriate plotting.

Returning to the general approach, a triatomic system has (only!cf.7) 3 degrees of freedom, the C_2H_3N moiety already 9. A complete hypersurface calculation for the latter with an (insufficient) spacing of only 6 points along each coordinate would require $6^9 = 10.077.696$ energy calculations. Switching from fast semiempirical procedures via ab initio calculations with unsaturated basis sets to rigorous quantum chemical treatment beyond the Hartree-Fock limit, which includes a high percentage of correlation energy (7) and also permits vibrational levels (7) to be incorporated with the accuracy needed, can easily extend the computing time needed for a single point by a factor 10^2 to 10^3.

It is this gap between ambition and reality, where especially for larger entities of low symmetry, chemical intuition and - above all - close correlation to experimental data moves in. And the very degree of abstraction, simplification and approximation involved already for molecules in their ground states or, more generally, in potential energy surface minima always has to be kept in mind when the advantages are advertized: predicting and identifying unique (short-lived) molecules, and (with great caution) rationalizing pathways for their generation and decomposition.

Some Remarks on Reaction Pathways. So far, hypersurface calculations with close correlation to (spectroscopic) molecular data have been considered. Outside the potential minima, the uncertainty of the calculated results increases considerably, referring explicitly to the clear-cut and comprehensible treatment of problems and pitfalls involved in approximating reaction pathways and especially hypersurface saddle points by K. Fukui (8) a few remarks may suffice to outline the scope of additional difficulties encountered.

Any description of the rather complex channel of a reaction between molecules - heated up by collisions with e.g. the wall or other molecules, crashing into the reaction partner within a cone of successful approach, being deformed and participating in energy transfer within the reaction complex which then separates into the products - by defining reaction coordinates can only be justified by its conceptual simplicity and the visualizibility of some (essential) features. With the energy storage within a molecule over its 3n-6 degrees of freedom as repeatedly discussed, it remains to be pointed out that even a 'properly' calculated two-dimensional hypersurface suffers from several inherent uncertainties.

•Calculating within the same approach forward and backward between 2 minima on a twodimensional potential energy surface may - depending on its shape - not yield an identical saddle-point (6). Rigorous determination of the minimum energy barrier is feasible by more advanced methods (6) such as the 'Linear Synchrous Transit' or the 'Ring Valley Point' procedures but requires special effort. Even if the saddle-point is correctly localized, the trace of the reaction path calculated within both attached minimum energy valleys often remains ambiguous: the wider the valley and the softer its flanks, the more the calculated trace can meander around the bottom line. Especially valleys which are bent in a way that the calculated trace becomes orthogonal to one of the coordinates i.e. independent of it, often leads to ill-defined pathways - a methodical shortcoming originating from the discussed restriction of the (3n-6)dimensional hyperspace to a twodimensional projection on a vertical energy plane. Other ambiguities may arise, when especially semiempirical calculations are numerically insufficient to differentiate between several reaction pathways of almost comparable energy.

Returning to the general background philosophy outlined and specifically to short-lived intermediates of medium size, semiempirical hypersurface calculations despite of their inherent short-comings may help the chemist in several aspects as a guideline and a rationale in his experiments. The molecular state patterns calculated for molecules and their ions can be improved considerably by a preceding localization of their total energy minimum, i.e. approximating their structure more closely. And, by comparison with measured data not only detection, identification and characterization of the species generated becomes feasible, but also all underlying assumptions for the hypersurface calculations can be checked in return. In addition, if both predicted and measured molecular properties coincide, the hypersur-

face areas between the local minima may provide information on isomers within a chemically reasonable energy range and the rearrangements involved. Short-lived intermediates which are by definition reactive have the special advantage, that - because of the prevailing energy transfer from the wall for low-pressure gas phase reactions and from the solvent in dilute solutions - no collisions have to be dealt with explicitly within this approximation. With their decomposition starting from a given structure, and in the case of rearrangements their constant composition, some clues are provided by hypersurface calculations as to which pathway(s) may be most probable. Despite all the caution recommended, this interplay of theoretical prediction and experimental finding thus can also contribute to improve the 'rather shallow understanding' (8) of the reactivity of medium-sized molecules.

In the following, six examples of hypersurface calculations and their correspondence to experimental results, will illustrate the benefit of this approach for the chemist dealing with short-lived intermediates (3,4).

Representative Examples of Semiempirical Hypersurface Calculations for Medium-Sized Molecules.

Six examples are selected to illustrate various facets of semiempirically calculated hypersurfaces for medium-sized molecules and their correlation with experiment. They comprise:

Example I: The gas phase structure of $H_3CS-C{\equiv}C-SCH_3$ and its ionization pattern.

Example II: The relative stabilities of C_3H_4S isomers and the thermal generation of $H_2C{=}CH-HC{=}S$.

Example III: The $N_2H_4^{+\bullet}$ energy and coupling constant hypersurfaces and their application to approximate the structure of trialkylsilyl-substituted hydrazine radical cations in solution.

Example IV: The thermal and oxidative isomerization of tetraalkyl-substituted tetrahedrane clusters $(CR)_4$ to cyclobutadiene derivatives.

Example V: Existence and nonexistence of 1,1-substituted disulfide isomers $X_2S{=}S$ with X=F, H and Cl.

Example VI: Some aspects of the thermal decomposition of methyl and vinyl azides, H_3C-N_3 and $H_2C{=}CH-N_3$.

An outlook on what has been learned, where flaws are observed and what is needed from theoreticians to further improve the arsenal of methods available to the experimentalist to track short-lived intermediates and to gain insight in their reactions will conclude this survey based on own incomplete experience.

Example I: The Gas Phase Structure and the Ionization Pattern of Di(thiomethyl) Acetylene $H_3CS-C{\equiv}C-SCH_3$. Unstable substituted acetylenes can be generated in the gas phase by thermal decomposition of the corresponding cyclobutene-1,2-diones (14) splitting off 2 carbon monoxides as thermodynamically advantageous leaving groups (4):

$$X-C{\equiv}C-X + 2\ CO \qquad (X = Cl, SCH_3, SeCH_3) \qquad (1)$$

The acetylenes generated - including the explosive dichloro derivative, which can be handled with minimum hazard under the decomposition conditions of 0.01 mbar helium atmosphere (4,14) - are identified by their photoelectron spectra, which in addition allow to optimize the reaction by following the vanishing ionization patterns of the starting material (4,14) In case of e.g. the di(thiomethyl) derivative, which exhibits 3 bands of double intensity in the low energy region, the correlation with hypersurface calculations to approximate its gas phase structure i.e. the dihedral angle between the 2 CS bonds, can be demonstrated in an exemplary way (Figure 1).

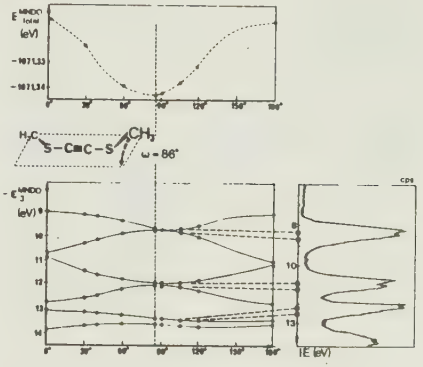


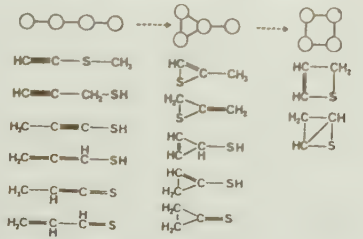
Figure 1. MNDO total energies and sequences of the 6 lowest MNDO eigenvalues for $H_3CS-C{\equiv}C-SCH_3$ depending on its dihedral angle ω(SC···CS) and correlation for ω = 86° with the PE spectroscopic ionization pattern.

Comparing the PE spectroscopic ionization pattern with the results of MNDO hypersurface calculations, at a first glance, satisfactory agreement is observed. The MNDO eigenvalue sequence obtained for the total energy minimum predicted at ω = 86° corre-

lates linearly with the vertical ionization energies; the standard error for the Koopmans regression, $IE_n^V = 1.02(-\epsilon_j^{MNDO}) - 1.51$, amounting to only SE = 0.18 eV. Moreover, the gas phase structure calculated reproduces the dihedral angle, $\omega^{exp.} = 86^o \pm 5^o$, determined in an independent electron diffraction study (15). As an additional advantage the time needed for the investigation might be pointed out: both the PE spectroscopic optimization of the thermal decomposition (1) and the MNDO hypersurface calculation were carried out each within a single day.

Some more general remarks, however, remain to be added concerning the accuracy of semiempirical calculations and the internal dynamics of the molecule investigated. A closer look at the energy scale of Figure 1 reveals that the minimum for the structure with almost perpendicular CS bonds is a rather shallow one - partly due to the assumed constant geometry for the H_2CS subunits. The rotational barrier calculated, $\Delta E^{MNDO}_{total} \approx 0.04$ eV $\hat{=}$ 4 kJ/mole, suggests that already at room temperature a propeller-like motion is activated. In a classical paper (16), Honegger and Heilbronner demonstrated via a numerical experiment including well over 100 rotational eigenfunctions and assuming free internal rotation that PE spectra of rotor molecules are correctly analyzed and can be simulated via the conformer distribution density.

Example II: The Relative Stabilities of C_4H_3S Isomers and the Thermal Generation and Subsequent Trapping of Thioacroleine. Hypersurface calculations are not only most valuable in rationalizing experimental results (cf. Example I), but often are quite helpful in the planning stage of investigations. Aiming, for example, at the preparation of unstable thiocarbonyl compounds (17-19), thioacroleine (18) is an attractive candidate. To elucidate chances of its PE spectroscopic detectability and thus to avoid unpromising experimental effort, all valence isomers of the ensemble C_4H_3S exhibiting the usual coordination numbers, $n_C \leq 4$ and $n_S \leq 2$, and connectivity patterns have been sorted out:



(2)

For the molecules (2) MNDO heats of formation are calculated by starting from known structural data and optimizing their respective geometries via the Davidson-Fletcher-Powell program subroutine (Figure 2).

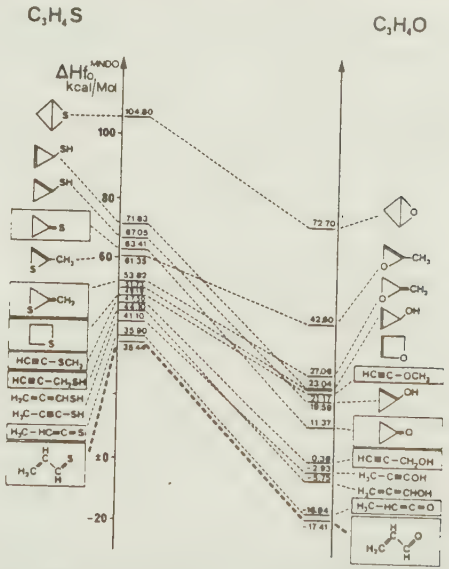


Figure 2. MNDO heats of formation for 'normal valence' isomers within the ensembles C_4H_3S and C_4H_3O (▭: compounds for which in 1980 literature references (17) could be found).

The MNDO screening for local minima in the C_4H_3S and C_4H_3O hypersurfaces yields a wealth of information (17), from which the following is emphasized here:

i. In both ensembles the isomers $H_2C{=}CH{-}HC{=}X$ are predicted to be the most stable ones.

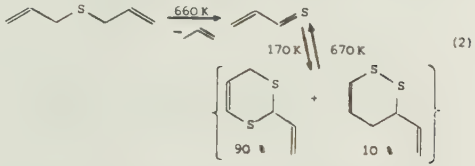
ii. For all oxygen derivatives, considerably lower heats of

formation are calculated, e.g. the difference between acroleine and thioacroleine amounting to over 50 kcal/mole.

iii. Nevertheless, 6 isomers C_4H_3S of predicted lower relative thermodynamical stability were found reported in a subsequent literature search (17) (Figure 2: ▭).

From this hypersurface survey, incomplete with respect to approximate barriers for kinetic aspects e.g. concerning the ready polymerization of thiocarbonyl derivatives (19g), we tentatively concluded that the PE spectroscopic detection of thioacroleine (18) should be feasible, that it would be less stable than its oxygen analogue, acroleine, and that it could be identified by its PE spectroscopic ionization pattern because of the considerable differences in MNDO eigenvalue sequences to all 'nearby' C_4H_3S isomers (Figure 2).

The rest was routine: choosing propene as a thermodynamically favorable leaving group (17, 19, 20), diallylsulfide was synthesized despite its odor and pyrolyzed with PE spectroscopic optimization (4) of the conditions:



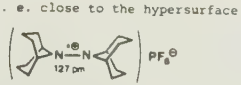
(2)

The violet thioacroleine readily dimerizes and can be isolated as a white crystalline mixture of 2-vinyl-1,3-dithiine (ΔHf^{MNDO} = 111 kJ/mole) and 3,4-dehydro-3-vinyl-1,2-dithiine (ΔHf^{MNDO} = 126 kJ/mole) in the NMR spectroscopically determined ratio 90:10 (17) - again agreeing well with the calculated ΔHf^{MNDO} difference. No indication is found for the third possible isomer, 3,4-dihydro-2-thioformyl-2H-thiopyrane, for which a much higher ΔHf^{MNDO} value is predicted. On evaporation, only the more stable isomer can be detected in the gas phase by its ionization pattern which correlates satisfactorily (17) with MNDO eigenvalues via Koopmans' theorem, $IE_j^V = -\epsilon_j^{MNDO}$. Finally, thermal retrodiene splitting at 670 K yields pure thioacroleine, identified either by molecular state comparison with its oxygen analogue, acroleine, or based on the MNDO eigenvalue sequence, already calculated during the C_3H_4S isomer screening (Figure 2).

Example III: The Hydrazine Radical Cation Total Energy and Coupling Constants Hypersurfaces and Their Application to Approximate the Structure of Organosilicon Derivatives in Solution. For large molecules such as tetrakis (trimethylsilyl)hydrazine, $(H_3C)_3Si)_2N\text{-}N(Si(CH_3)_3)_2 = C_{12}H_{36}N_2Si_4$, or its radical cation (21-23), containing 109 valence electrons, semiempirical calculations are still feasible and can reasonably reproduce some essential features even of peculiar compounds, e.g. of the azo derivative $(H_3C)_3Si\text{-}N{=}N\text{-}Si(CH_3)_3$ exhibiting a puzzling N=N bond length of only 117pm (21). In many other respects such as Koopmans' correlation with ionization energies, however, they are meaningless due to the growing gap between the numerical accuracy achievable by semiempirical procedures and the compression of many molecular orbitals into small ranges (5). If in addition, the computing effort is considered, the necessity to rather switch over to model calculations of the bare-laid backbone of the molecular skeleton becomes obvious.

The six-atom hydrazine radical cation, $H_2N\text{-}^{\oplus}NH_2$, possesses a total of 12 degrees of freedom. Contraction to 3 angular coordinates - the HNH bond angle α, the angle β for symmetrically bending an NH_2group out of the plane defined by the NN bond, and the dihedral angle ω between the 2 amino groups, and assuming moreover fixed NH bond distances and an axis of rotation relative to which symmetrical intramolecular movements are defined - allows one to calculate a complete set of 2 hypersurfaces, each for a pair of coordinates (23,24). The INDO open shell procedure employed in this case also contained a Davidson-Fletcher-Powell subroutine, and thus each of the total 245 points calculated - varying α between 95° and 125° in 7 steps, β between 0° and 30° in 5 steps and ω between 0° and 180° in 7 steps - is fully geometry-optimized (CPU time: 2,5 hours on a UNIVAC 1108 (24)). Figure 3 presents one of the INDO total energy surfaces i.e. a symmetrically supplemented one for ω stretching from 0° to 360° with β as the more susceptible parameter, and in addition all 4 'hypersurface maps' for the angular dependence of the ESR hyperfine coupling constants, a_H and a_N.

The results of the careful hypersurface calculations were surprising: hydrazine with its dihedral angle ω=90° and an NN bond distance of 145 pm, on loss of one out of its 14 valence electrons, should form a completely planar (D_{2h}) radical cation with the NN bond length shrinking by 17 pm (!) to 128 pm (!). Luckily enough, we dared to publish this 'hard-to-believe' result (23), which a few months later has been completely confirmed by S.F. Nelson and collaborators (25), who succeeded in isolating crystals of the tetraalkyl hydrazine radical cation (3) and obtaining its X-ray structure, which exhibits an NN bond distance of 127 pm, i. e. close to the hypersurface prediction!



(3)

In the meantime, numerous hydrazine derivatives including those of boron (23,24), silicon (22 - 24,26) and phosphorus (23,24) had been oxidized using the powerful, selective and oxygen-free

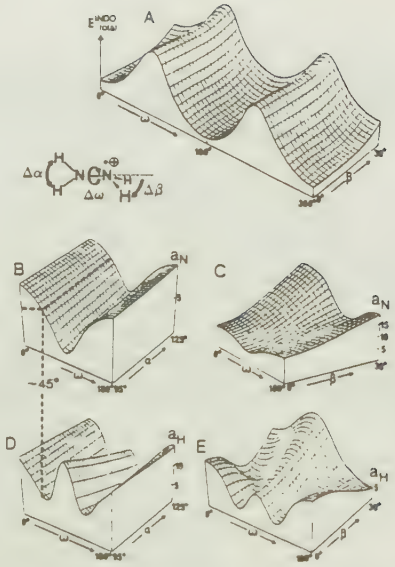
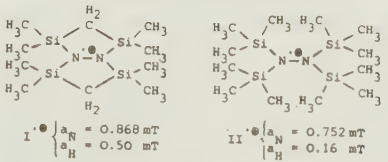


Figure 3. INDO open shell hypersurface calculations for the hydrazine radical cation (23,24) contracted to 3 angular coordinates of freedom (cf. text): (A) INDO total energies vs. the β/ω coordinate pair, and 'hypersurface maps' for the dependence of the ESR hyperfine coupling constants, a_N (B and C) and a_H (D and E) on the dihedral angle ω and the HNH bond angle α (B and D) or the out-of-plane bending angle β (C and E).

system $AlCl_3/H_2CCl_2$, based on straightforward predictions either by calculated lowest eigenvalues or by PE spectroscopically determined first ionization potentials (26). The assignment of the partly rather complicated ESR hyperfine splitting patterns comprising sometimes several thousand lines, however, was difficult to achieve. Even assuming considerable planarization did help only in simple cases, because there was hardly any information available on how and to what extent the prominent coupling constants would be affected by varying the individual angles. Again, the INDO open shell calculations for the model compound $N_2H_4^{\bullet\oplus}$ proved to be valuable (Figure 3): Looking at the hypersurface maps for the angular dependence of the coupling constants a_H and a_N, a change in the HNH bond angle α unexpectedly exerts no effect (diagrams A and C), varying β only a small one. It is the dihedral angle ω, which affects a_N and a_H most strongly and, surprisingly, in different ways: one minimum for a_N at $\omega \sim 90^o$, where a_H assumes a maximum value, and 2 minima for a_H at $\omega \sim 60$ and $\omega \sim 120^o$. To cut a longer story short: Comparing e.g. the coupling constants for planar bicyclic radical cation and for a open-chain tetraalkyl derivative (23,24):



(4)

assuming proportionality of the spin density at the adjacent center, $a_H \sim a_{^{29}Si}$, and applying the calculated threedimensional hyperfine coupling constant tables (Figure 3: dotted line), both the a_N and a_H values suggest a dihedral angle $\omega \sim 45^o$ for II$^{\bullet\oplus}$. The reasoning implies that the open-chain silyl hydrazine radical cation should also be planar in its total energy minimum (Figure 3:A); but due to steric interference of the bulky trimethylsilyl substituents, the planarization stops about half-way.

Summarizing, this example provides several take-home lessons: complete sets of hypersurface calculations for main-frame models of compounds can be quite helpful in close correlation to experimental data. Obviously, both the radical cation ground state structure and the angular dependence of the coupling constants are correctly predicted. In return, by introducing experimental data into the established correlations, the structure of radical cations in solution may be cautiously approximated. Altogether, this example teaches another lesson on how drastic those structural changes may be, which accompany even one-electron redox reactions.

Example IV: The Thermal and Oxidative Isomerization of Tetraalkyl Substituted Tetrahedrane Clusters to Cyclobutadiene Derivatives. Other remarkable structural changes during redox reactions, i.e. charge-redistributions enforced by the respective energy differences, are observed for cluster compounds (1). On

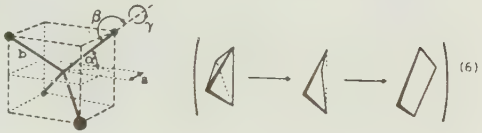
addition of 2 electrons each to electron-deficient clusters of boron or the transition metals, usually the closo-spheres open to form nido- and, subsequently, arachno-baskets. On the other hand, electron withdrawal transforms e.g. the electron-rich S_4N_4 cage into the planar $S_4N_4^{2\oplus}$ ring - predicted by hypersurface calculations and verified experimentally later on (27). Considering electron-saturated clusters such as the 'platonic' C_4 tetrahedron, what kind of structural changes will occur on oxidation?

Tetrahedrane $(CR)_4$ with bulky tert.butyl substituents R has been synthesized by G. Maier and coworkers in 1978 (28). In their already classic investigations, an interesting valence isomerization has been observed: on melting, the C_4 cluster rearranges to the thermodynamically more stable cyclobutadiene derivative, which on photochemical energy uptake forms again the tetrahedrane (28):

(5)

Both valence isomers easily give off an electron: the first vertical ionization energies amount to only 7.5 eV and 6.35 eV (29), and therefore, both compounds can be oxidized in solution using the selective one-electron oxidizing system $AlCl_3/H_2CCl_2$ (3). The result, however, is puzzling: in both cases, the tetrakis-(tert. butyl) cyclobutadiene radical cation is identified by its ESR spectrum (30).

In order to further substantiate the spectroscopic result and to gain more insight into both the thermal rearrangement of the neutral tetrahedrane and the structural change accompanying the one-electron oxidation to its radical cation, MNDO closed and open shell hypersurface calculations have been performed (30). The tetramethyl derivatives (5:R=CH_3) are chosen as model system to lower computational costs and, above all, to lay bare the electronic effects, which might be obscured by the steric requirement of the bulky tert. butyl groups (28,31). To further facilitate the calculations, a single isomerization coordinate α, along which the tetrahedron is flattened to a rectangle, has been chosen:



(6)

This choice of α defines an isomerization, in which D_2 symmetry is conserved along the rearrangement path and thus emoves the restriction within $D_{2d} \rightarrow C_s$ or $D_{2d} \rightarrow C_2$ approaches, which would lead to symmetry-forbidden orbital crossings. Furthermore, the D_2 deformation corresponds closely (9) to the E-type normal vibrations in the ground state $X(^2E)$ of a tetrahedral radical cation which contribute to the PE spectroscopically observed Jahn Teller splitting (29). For the calculation itself, the CH_3 groups are assumed to remain constant, the parameters a (defining the flattening), b (CC bond distance) and the angles β and γ (6) are internally optimized, and the isomerization coordinate α is varied between 35° (regular tetrahedron) and 0° in 5° steps (Figure 4).

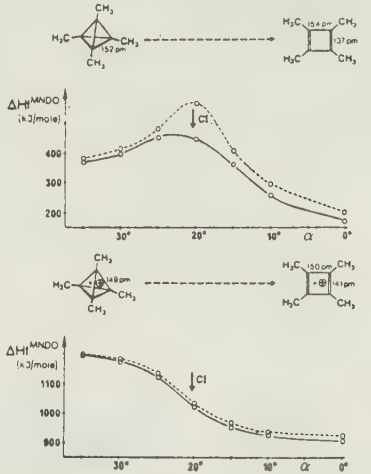


Figure 4. One-dimensional MNDO isomerization pathways for tetramethyl tetrahedrane and its radical cation. For the definition of the coordinate α cf. (6); CI denotes calculations including limited configuration interaction (see text).

The only one-dimensional MNDO cuts through the $3(20) - 6 = 54$ dimensional hyperspace for $(C(CH_3))_4$ and its radical cation, never-

theless reproduce all essential experimental findings. They predict that the ring should be thermodynamically more stable than the cluster; the barrier is calculated with inclusion of a 10 x 10 configuration interaction to be approximately 80 kJ/mole compared to 107 kJ/mole determined experimentally (28), and to 64 kJ/mole calculated for the tert. butyl derivatives (31). Both the thermal cluster opening and the photochemical cluster formation can be rationalized straightforwardly. As concerns the oxidized cluster $(C(CH_3))_4^{\cdot\oplus}$, no barrier is calculated for the isomerization to the cyclobutadiene radical cation (Figure 4), in which according to MNDO the positive charge is distributed more evenly. The ESR observation, puzzling at first glance, that one-electron oxidation of both the tetra (tert. butyl) substituted tetrahedrane and cyclobutadiene yield the radical cation of the latter, thus finds a simple explanation.

It has to be pointed out, however, that additional valence isomers $(CR)_4$ such as cyclopropenyl carbene, are found in local energy minima, if other cuts through the 54 dimensional hyperspace are calculated (30) - in agreement with compounds isolated recently e.g. from the reactions of both isomers, tetra (tert. butyl) tetrahedrane and cyclobutadiene, with tetracyanoethylene (32).

Example V: The Rearrangement FSSF ⇌ $F_2S{=}S$ and the Predicted Nonexistence of $Cl_2S{=}S$ and $H_2S{=}S$. So far, conformers (Example I), isomers (Example II) and structural changes on one-electron oxidation (Example III and IV) have been dealt with. Another step in the direction of increasing complexity are those rearrangements, in which an atom is moved from one molecular site to another one, exemplified here by the isomerization of simple disulfides (33, 34):

(7)

$(C_2;\ X = H,F,Cl)$ $(C_s;\ X = F)$

For both the hydrogen and chlorine compounds, until now only the C_2 species are reported in the literature (33); whereas with fluorine substituents both isomers, difluorodisulfane as well as thiothionyl difluoride have been isolated and their structures determined by microwave spectroscopy (34). Surprisingly, the $F_2S{=}S$ molecule, which exhibits one of the shortest S=S bonds of onyl 189pm length, is thermodynamically more stable (34), and - even more - for both isomers, FSSF and $F_2S{=}S$, almost identical ionization patterns are observed (35). In order to rationalize these experimental results, and especially to find out, whether there are chances for the spectroscopist to also detect the C_s isomers, $H_2S{=}S$ and $Cl_2S{=}S$, hypersurface calculations were performed.

To reduce the 3(4)-6=6 dimensional problem to manageable 2 coordinates, atoms X have been moved stepwise by a program subroutine along a fixed SSX fragment, thereby crossing 12 perpendicular sectional planes of each 144 grid points. For the resulting 1728 spatial screening points CNDO total energies have been calculated, and additional geometry optimizations carried out around the detected minima. The results of this model approximation are displayed in Figure 5.

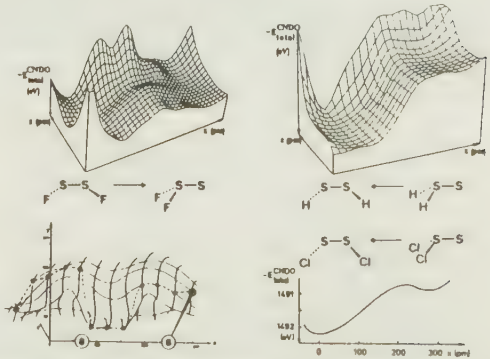


Figure 5. CNDO total energy hypersurface calculations for XSSX ⇌ X_2SS systems. Counterclockwise are displayed: the E^{CNDO}_{total} hypersurface for X=F and the approximate movement (-●-) of an F atom along a fixed SSF fragment on the bottom of the energy valley, the E^{CNDO}_{total} hypersurface for X=H, and the cut along the 'reaction coordinate' of lowest CNDO total energies for X=Cl.

The CNDO total energy surface for the F_2S_2 system reproduces in a qualitative way the relative thermodynamical stabilities observed experimentally i.e. it favors $F_2S{=}S$ by $\Delta E^{CNDO}_{total} \sim 2$ kcal/mole with an upper barrier limit - obtained neglecting configuration interaction - of about 30 kcal/mole. Following the modelled movement of an F atom along the fixed SSF fragment through the 12 bisectional planes chosen (Figure 5; -●--), an intermediate is indicated: the F atom pathway winds around the S atom and crosses an almost planar three-membered ring before it reaches its final position. Whatever the reality of the isomerization process may be, the geometry optimized CNDO calculations around the energy minima for FSSF and $F_2S{=}S$ correctly predict via Koopmans' theorem, $-\varepsilon^{CNDO}_n = IE^V_n$, that the structurally so different 4 atom valence isomers

indeed should display almost identical ionization patterns as observed PE spectroscopically (35) - thereby supporting additional experimental results that the less stable FSSF has not been isomerized under the measurement conditions.

As concerns the H_2S_2 and Cl_2S_2 systems, the relatively large CNDO total energy differences between the isomers and the 'close to zero'-barriers calculated (Figure 5) strongly suggest the non-existence of both $H_2S{=}S$ and $Cl_2S{=}S$ under usual circumstances.

Summarizing facts and speculations: despite the crudeness of the model chosen, the relative thermal stabilities of both isomers, FSSF and F_2SS are correctly reproduced by the CNDO hypersurface calculations, and also the surprising likeness of their ionization patterns (33-35). Whatever the real isomerization pathway may be, the chances for the experimentalist to ever isolate the molecules $H_2S{=}S$ and $Cl_2S{=}S$ under normal reaction conditions are predicted to be close to zero - another recommendation to avoid futile experimental efforts by precalculating hypersurfaces.

Example VI: Prediction and Detection of 2H-Azirine as Intermediate in the Thermal Decomposition of Vinyl Azide. Predictions concerning the hard-to-prove nonexistence of molecules are less convincing to the lay-colleague than those, which have stimulated successful experiments. Therefore, this last example has not only been selected because of its higher complexity, but rather due to the PE spectroscopic verification of the results anticipated by a preliminary hypersurface study (4,36).

Thermal decompositions of alkyl azides are advantageously studied in millimole quantities using a PE spectroscopically controlled flow system under low pressure (4), thereby reducing the hazards involved in handling these explosive compounds in bulk. Our investigations started with methyl azide, which splits off nitrogen unexpectedly only at temperatures above 500° C (37):

$$H_3C{-}N_3 \xrightarrow[-\,N_2]{850\,K} H_2C{=}NH \xrightarrow[-\,H_2]{} H{-}C{\equiv}N \qquad (8)$$

To rationalize both the high decomposition temperature and the immediate rearrangement to methane imine - no methyl nitrene intermediate can be detected under the measurement conditions -, hypersurface calculations have been performed. Assuming a dissoziation into singulet fragments, the $H_3CN{-}NN$ bond has been lengthened in 20 pm steps along the direction of N-N vibrational stretching frequency under geometry optimization of both the H_3CN and N_2 subunits: the upper-limit barrier obtained (neglecting configuration interaction) of ΔHf^{MNDO} ∿220 kJ/mole is reasonably close to the experimental estimate of ∿ 170 kJ/mole (37). An MNDO hypersurface for the rearrangement of singulet methylnitrene to the observed methane imine showed a barrier of only ∿ 10 kJ/mole.

Based on this qualitatively satisfying agreement between PE spectroscopic observation and MNDO approximation, we tackled the next problem envisaged, the thermal decompositon of the even more dangerous vinylazide (38), by precalculating an MNDO hypersurface for vinyl nitrene, $H_2C{=}CH{-}N$, assumed in close analogy to be an undetectable short-lived intermediate. Pin-point exploration for normal valence isomers (cf. Example II) within the C_2H_3N ensemble resulted in the following order of increasing MNDO total energies: starting from $H_3C{-}CN$ as the most stable species via $H_2C{=}C{=}NH$, $H_3C{-}NC$ and $HC{\equiv}C{-}NH_2$, the three-membered ring, 2H-azirine, is the last molecule predicted to exist within a chemically feasible energy range (36). Finally, reducing the 3(6)-6=12 dimensional problem to the 2 selected angular coordinates, ∢ CCH and ∢ CCN, an MNDO hypersurface could be calculated which comprised at least 4 of the essential isomers on the same energy plane (Figure 6).

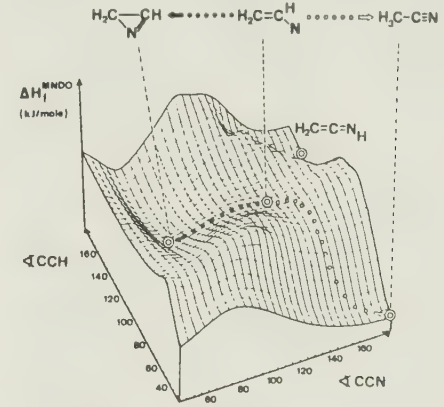


Figure 6. MNDO heat of formation hypersurface for singlet vinyl nitrene rearrangements to 2H-azirine, ketene imine and the thermodynamically most favorable isomer, acetonitrile.

Inspection of the MNDO hypersurface shows the assumed vinyl nitrene to lie in a very shallow minimum with the activation barrier for ring closure to 2H-azirine (Figure 1: ••• ➡) calculated to be only a few kJ/mole. Whereas the separating hypersurface "ridge" to ketene imine of $\Delta\Delta\ Hf^{MNDO}$ ∿ 70 kJ/mole seems insur-

mountable, the rearrangement to acetonitrile (Figure 1: ●●● ⇒) can proceed along a more favorable "mountain pass" of $\Delta\Delta H_f^{MNDO} \sim 40$ kJ/mole (39).

The hypersurface prediction (Figure 6) has been verified by the following experiments: Vinyl azide, which is described to detonate at only 70° C (38), has been synthesized in ten millimole quantity following the literature procedure (38) and vaporized without decompostion from a 195 K cooling trap at 10^{-4} mbar. Its PE spectroscopically controlled pyrolysis over quartz wool starts at an oven temperature of 620 K. Freezing out all condensable decomposition products in a U-tube cooled to 77 K, followed by subsequent fractioned vaporization allows to record the PE spectrum of pure 2H-azirine, assigned by Koopmans' correlation, $IE_n^V = -\varepsilon_j^{MNDO}$, with the eigenvalue sequence from the geometry-optimized MNDO calculations (4,37). Substituting the U-trap by a second oven heated to temperatures above 650 K, the continuously registered PE spectra show increasing intensities of the well-known ionization pattern of acetonitrile (37) - predicted as the most stable isomer of the C_2H_3N ensemble in the preceeding hypersurface study (Figure 6).

This last example again demonstrates the usefulness of correlating hypersurface calculations as closely as possible to measurement data: although methyl and vinyl nitrenes, which by chemical intuition seem to be reasonable intermediates, do not have to occur necessarily along the reaction pathway (36,39), the predictions stimulated an experiment, which otherwise - due to the hazardous starting material (38) - hardly would have been carried out.

Concluding Remarks

The Examples I to VI have been presented to demonstrate the benefit of close correlation between hypersurface calculation and measurement to the experimentalist. In the order of increasing complexity have been discussed: conformer (I) and isomer (II) stabilities, structural changes following oxidation (III,IV), valence isomerization (IX), one-step rearrangements (V) and a three-step thermal decomposition (VI). The hypersurface cuts were calculated using closed- (I,II,IV-VI) and open-shell (III, IV) versions of semiemperical MNDO (I,II,IV,VI), INDO (III) and CNDO (V) procedures, partly including configuration interaction (IV). The (3n-6) dimensional hyperspaces for ensembles (II,III, V,VI) or subunits thereof (I,IV) with n centers have been reduced - predominantly by transfer of Cartesian coordinates into angular ones, and by making use of symmetry - to hypersurfaces of dimensions 1 (I:n=4, IV:n=4), 2 (V:n=4, VI:n=6) and 3 (III:n =6); partly optimizing other structural features via the Davidson-Fletcher-Powell program subroutine. Satisfactory agreement with the following experimental data has been quoted: structural parameters (I, III, V), ionization patterns (I,II,VI), ESR coupling constants (III,IV), energy barriers (IV,VI), and - last but not least - compounds isolated (II,IV,V,VI). The usefulness of predicted 'molecular fingerprints' to detect and characterize especially short-lived molecules has been emphasized in Examples I, II and VI.

Numerous other examples have been reported in the literature by other groups - predominantly covering carbon skeleton rearrangements (40),and, using highly correlated wavefunctions, small molecules (7). As concerns semiempirical hypersurface calculations for medium-sized molecules containing third-row hetero elements, own experience in addition to Examples I, II and V can be summarized as follows: inclusion of elements such as P(41,42) and S (43-45) usually leads to satisfactory correlation with experimental data; in the special case of $H_3CSe\text{-}SeCH_3$ a properly parametrized EHMO version could be applied to achieve approximate results (46).

For a complete picture, however, some critical remarks have to be added. For medium-sized molecules, the obviously successful combination of theoretical prediction and experimental verification rather should be considered as an individually tailored interplay, which is based on numerous assumptions i.e. so-called 'chemical intuition'. To begin with, any hypersurface design confined to a few selected coordinates will only cover the aspects introduced thereby. Even several independent cuts through the (3n-6) dimensional hyperspace cannot unravel the complexity of a molecule in a specific molecular state. And although semiempirical methods - especially MNDO (10)- are not only fast but to quite an extent also reliable, their numerical accuracy should not be overstressed. Thus semiempirical hypersurfaces might better be considered as supplying trends in essential features, which can be compared to and correlated with measurement data to add the numerical accuracy, and, in return, to test and to substantiate all underlying assumptions.

In general, energy minima on a given hypersurface can be localized straightforwardly using semiempirical procedures; and the molecular properties predicted after appropriate optimization such as structural features or ionization patterns usually turn out to be close and reliable approximations of experimental facts. For example, structural changes accompanying redox reactions are satisfactorily reproduced by independent calculations of the ground states of both the neutral molecule and the radical ion generated, i.e. by the local minima on 2 different hypersurfaces. On the other hand, regions outside the local minima on a given hypersurface suffer from computational as well as from conceptual uncertainties. This applies especially to the transition 'anti-states' i.e. saddle points of maximum energy with respect to certain coordinate changes through which a transforming molecule will pass most rapidly on its way from one local minimum to another one. Even if - as discussed repeatedly referring to (6) - a specific saddle-point is unambiguously identified and the ap-

proaches from both adjacent minima fortuitously meet there on forward and backward computation, still only those out of the 3n-6 degrees of freedom are accounted for, which have been specified in the hypersurface design. In order to obtain closer information on the actual pathway of reactions (8), improvement of semiemperical approaches by more specifically including certain features of the molecular dynamics involved would be a worthwile goal for theoreticians; much appreciated by the experimentalists.

Nevertheless, gratefully using what is already available from the quantum chemical cabinet, and under lucky circumstances, the preparative chemist can obtain considerable help in planning some of his daily work more properly - as outlined e.g. for the thermal decomposition of the hazardous vinyl azide in Example VI. And, as the last concluding remark, it may be appropriate to point out rather generally: a bit more familiarity with certain facets of the molecular state picture such as the intricate relationship between charge distribution and energy and the consequences thereof (5), by all means will provide an advantageous rationale to design experiments, to interprete results and to improve our insight into the sophisticated behaviour of molecules — or as the physicist and philosopher G.C. Lichtenberg expressed it almost 200 years ago: 'In nature we see not words but only the first letters of words, and when we wish to read, we find that the new so-called words are once again mere first letters of other words'(47).

Work of the Frankfurt Photoelectron Spectroscopic Group cited above would not have been possible without the effort of dedicated coworkers, especially Doz. Dr. Pavel Rosmus - whose discussion remarks on hypersurfaces are gratefully appreciated -, Dr. Bahman Solouki, Dr. Andrzej Semkow, Dr. Udo Stein, Dr. Shamsher Mohmand, Dr. Takakuni Haribayashi, Doz. Dr. Wolfgang Kaim and Dr. Sitki Aygen. Generous support of our research by the State of Hesse, the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Stiftung Volkswagenwerk, the Fonds der Chemischen Industrie, the Max-Buchner- and Hermann-Schlosser-Stiftung is gratefully acknowledged. Scientific contact with numerous colleagues have always had a stimulating effect, for cooperation cited here, we wish to thank expecially Prof. G. Fritz (Karlsruhe) and Prof. G. Maier (Giessen) as well as Prof. E. Block (Albany, N.Y.), Prof. J.W. Conolly (Kansas City), Prof. L. Horner (Mainz), Prof. H. Noeth (München), Prof. W. Ried (Frankfurt), Prof. F. Seel (Saarbrücken), and - above all - Prof. M.J.S. Dewar (Austin, Texas), who not only supplied the MNDO version used but also transferred much of his enthusiasm concerning hypersurface calculations to our group.

Literature Cited

1. Presented in part at the 'Ralph W. Rudolph Memorial Symposium' at the ACS Meeting, Kansas City, on September 15th, 1982. For a summary of some of the numerous valuable contributions of the late R.W. Rudolph to Inorganic Chemistry cf. "Borane Clusters, Metal Clusters and Catalysis" in Parry, R.W.; Kodama, G., Ed.; "Boron Chemistry", Pergamon Press: Oxford and New York 1980; p. 11-22, and literature cited, expecially Wade, K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976, 18, 1.
2. 10th Essay on Molecular Properties and Models. For the preceding 9th on radical ions cf. (3) and the 8th on the optimization of gas phase reactions using photoelectron spectroscopy cf. (4).
3. Bock, H.; Kaim, W. Acc. Chem. Res. 1982, 15, 9.
4. Bock, H.; Solouki, B. Angew. Chem. 1981, 93, 425; Angew. Chem. Int. Ed. 1981, 20, 427; with 142 literature quotations.
5. Bock, H. Angew. Chem. 1977, 89, 631; Angew. Chem. Int. Ed. 1977, 16, 613; and literature quoted.
6. Cf. e.g. Müller, K. Angew. Chem. 1980, 92, 1; Angew. Chem. Int. Ed. 1980, 19, 1; and literature quoted.
7. Cf. also Bernstein, R.B., Ed.; "Atom-Molecule Collision Theory"; Plenum Press New York and London 1978, with special reference to Schaefer, H.F. III; Kuntz, P.J.; "Interaction Potentials", and the literature quoted.
8. Quoted from an interview with G. Pimentel as NSF Deputy Director on forecast advances for 1980's, cf. Chem. Engng. News (Jan. 14) 1980, p.7.
9. For a more qualitative approach based on symmetry cf. Halevi, E.A. Angew. Chem. 1976, 88, 664; Angew. Chem. Int. Ed. 1976, 15, 593.
10. Dewar, M.J.S.; Thiel, W. J. Am. Chem Soc. 1977, 99, 4907. The usefulness of MNDO type calculations to approximate hypersurfaces is pointed out e.g. by Jug, K. Theor. Chim. Acta 1980, 54, 263.
11. Cf. e.g. Kutzelnigg, W. "Einführung in die Theoretische Chemie", Vol. 1: "Quantenmechanische Grundlagen", Verlag Chemie: Weinheim 1975.
12. Cf. e.g. the Annual Review on Theoretical Chemistry in Nachr. Chem. Techn. Lab., but also (10).
13. Cf. e.g. Davidson, R.A. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 312, and literature quoted.
14. Bock, H.; Ried, W.; Stein, U. Chem. Ber. 1981, 114, 673.
15. Beagley, B.; Ulbrecht, V.; Katsumata, S.; Lloyd, D.R.; Connor, J.A.; Hudson, G.A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1977, 73, 1278.
16. Honegger, E.; Heilbronner, E. Chem. Phys. Lett. 1981, 81, 615.
17. Bock, H.; Mohmand, S.; Hirabayashi, T.; Semkow, A. Chem. Ber. 1982, 115, 1339; preliminary communication: J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 312.

18. Cf. also Georgiou, P.; Krebs, H.W. J. Mol. Spectrosc. 1980, 81, 94.

19. Cf. e.g. (a) Bock, H.; Hirabayashi, T.; Mohmand, S. Chem. Ber. 1982, 115, 492; see also (b) Solouki, B.; Rosmus, P.; Bock, H. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6054; (c) Bock, H.; Solouki, B. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1977, 16, 63; (d) Rosmus, P.; Solouki, B.; Bock, H. Chem. Phys. 1977, 22, 451; (e) Bock, H.; Solouki, B.; Mohmand, S.; Block, I.; Revelle, L.K. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 787; (f) Bock, H.; Aygen, S.; Rosmus, P.; Solouki, B. Chem. Ber. 1980, 1187; (g) Mohmand, S.; Bock, H. Phosphorus and Sulfur 1982, ..., ...; or (h) Bock, H.; Mohmand, S.; Hirabayashi, T.; Maier, G.; Reisenauer, H.P. Chem. Ber. 1983, 116, 273.

20. The propene split-off route to generate intermediates is well-established, cf. Brown, R.F.C. "Pyrolytic Methods in Organic Chemistry"; Academic Press: New York 1980. It has been applied by our group to prepare e.g. silatoluene (Bock, H.; Bowling, K.A.; Solouki, B.; Barton, T.J.; Burns, G.T. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 429), silabenzene (Solouki, B.; Rosmus, P.; Bock, H.; Maier, G. Angew. Chem. 1980, 92, 56; Angew. Chem. Int. Ed. 1980, 19, 51), as well as numerous thiocarbonyl derivatives including thioformaldehyde (17a) or 1,4-dithiobenzoquinone (17b).

21. Bock, H.; Wittel, K.; Veith, M.; Wiberg, N. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 109.

22. Bock, H.; Kaim, W.; Connolly, J.W. Angew. Chem. 1976, 88, 766; Angew. Chem. Int. Ed. 1976, 15, 700.

23. Bock, H.; Kaim, W.; Semkow, A.; Nöth, H. Angew. Chem. 1978, 90, 308; Angew. Chem. Int. Ed. 1978, 17, 286.

24. Bock, H.; Kaim, W.; Nöth, H.; Semkow, A. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4421, and literature quoted, especially the survey given on the fine contributions by Nelsen, S.F. and coworkers.

25. Nelsen, S.F.; Hollinsed, W.C.; Kessel, C.R.; Calabrese, J.C. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 7876.

26. Cf. also the review on "Organosilicon Radical Cations" by Bock, H.; Kaim, W. Acc. Chem. Res. 1982, 15, 9.

27. Gleiter, R. J. Chem. Soc. A 1970, 1174; and Gillespie, R.J.; Shin, D.R.; Tyrer, J.D. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 253.

28. Cf. e.g. Maier, G.; Pfriem, S.; Schäfer, U.; Matusch, R. Angew. Chem. 1978, 90, 552; Angew. Chem. Int. Ed. 1978, 17, 520; Maier, G. Tetrahedron Lett. 1978, 1837; Maier, G.; Pfriem, S.; Schäfer, U.; Malsch, K.D.; Matusch, R. Chem. Ber. 1981, 114, 3965; or Maier, G.; Pfriem, S., Malsch, K.D.; Kalinowski, H.O.; Dehnicke, K. Chem. Ber. 1981, 114, 3988, as well as literature quoted.

29. Heilbronner, E.; Jones, T.B.; Krebs, A.; Maier, G.; Malsch, K.D.; Pocklington, J.; Schmelzer, A. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 564.

30. Bock, H.; Roth, B.; Maier, G. Angew. Chem. 1980, 92, 213; Angew. Chem. Int. Ed. 1980, 19, 209, as well as literature quoted.

31. Cf. Schweig, A.; Thiel, W. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 4742.

32. Maier, G.; Schneider, K.A.; Malsch, K.D.; Imgartinger, H.; Lanz, A. Angew. Chem. 1982, 94, 446; Angew. Chem. Int. Ed. 1982, 21, 437.

33. Solouki, B.; Bock, H. Inorg. Chem. 1977, 16, 665, and literature quoted.

34. For the F_3S_2 isomers cf. Seel, F.; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1974, 16, 297; and Kuczkowski, R.L. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3617; 1963, 85, 1407.

35. Wagner, G.; Bock, H.; Budenz, R.; Seel, F. Chem. Ber. 1973, 106, 1285.

36. Bock, H.; Aygen, S.; Dammel, R., submitted for publication. Cf. Ph. D. thesis Aygen, S.; University of Frankfurt 1982.

37. Bock, H.; Dammel, R. Horner, L. Chem. Ber. 1981, 114, 220, and literature quoted.

38. Cf. e.g. Wiley, R.H.; Moffat, J. J. org. Chem. 1957, 22, 995, and literature quoted.

39. Independent ab initio calculations by Lohr, L.N. (private communication) would favor a reaction pathway via H_2C-NC not considered in Figure 6. For a general discussion of vinyl azide decomposition cf. e.g. L'abbé, G. Angew. Chem. Int. Ed. 1975, 14, 775; and for 1,2-hydrogen shifts cf. e.g. Schaefer, H.F. III Acc. Chem. Res. 1979, 12, 288, and the literature quoted in each.

40. For a compilation up to 1980 cf. e.g. Ing. K. Theor. Chim. Acta 1980, 54, 263.

41. Ostoja Starzewski, K.A., Bock, H. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 8486.

42. Bock, H.; Müller, H.; submitted for publication; cf. (4).

43. Bock, H.; Stein, U.; Semkow, A. Chem. Ber. 1980, 113, 3208.

44. Bock, H.; Schulz, W.; Stein, U. Chem. Ber. 1981, 114, 2632.

45. Bock, H.; Schulz, W.; Schmidt, H. Z. anorg. allg. Chem. 1981, 474, 199.

46. Tschmutowa, G., Bock, H. Z. Naturforsch. 1976, 31b, 1616.

47. Between 1789 and 1793, Georg Christoph Lichtenberg made the quoted entry in his 'Sudelheft I' (cf. 5).

Literatur:

1. S. Richter, C. Daul und A. v. Zelewsky, Inorg. Chem. 15, 943 (1976)
2. Dissertation W. Kaim, Frankfurt 1977
3. K. Müller, Angew. Chem. 91, 1 (1980)
4. M.J.S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977)
5. J.A. Pople und D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York 1970
6. T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933)
7. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951) und 32, 179 (1960)
8. R. McWeeny und B.T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London 1969
9. J.E. Harriman, "Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance", Academic Press, New York 1978
10. J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", McGraw-Hill, New York 1960
11. R. Fletcher und M.J.D. Powell, Comput. J. 6, 163 (1963)
12. E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendungen", 3 Bde., Verlag Chemie, Weinheim 1968
13. A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley & Sons, New York 1967
14. H. McConnell und D.B. Chesnut, J. Chem. Phys. 28, 107 (1958)
15. Vgl. die Zusammenstellung in: K. Scheffler und H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer Verlag, Berlin 1970
16. A.D. McLachlan, Mol. Phys. 1, 233 (1958)

17. J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", McGraw-Hill, New York 1974

18. J. Weber, A. Goursot, E. Penigault, J.H. Ammeter und J. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 104, 1491 (1982)

19. O.K. Andersen und R.G. Wooley, Mol. Phys. 26, 905 (1973)

20. M. Abramowitz und I.A. Stegun (Hrsg.), "Mathematical Functions", Dover Publications, New York 1965, S. 437

21. F. Herman und S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1963

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthesen: Käufliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung als Ausgangsmaterialien verwendet, ausgenommen Thiophen und Furan, die vor Gebrauch über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert wurden. Alle silylierten Substanzen wurden unter getrocknetem Stickstoff präpariert. THF wurde über metallischem Kalium unter Rückfluß gekocht und destilliert. Trockenes Chinolin ließ sich durch Aufbewahrung über KOH und folgende Destillation erhalten. Schmelzpunkte sind unkorrigiert. ^{1}H-NMR-Spektren wurden auf einem VARIAN T 60-, Massenspektren auf einem VARIAN MAT CH 7-Spektrometer aufgenommen.

2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen: [1] Zu 70 ml einer 15%igen Lösung von n-Butyl-Lithium in Hexan (etwa 0.1 Mol) werden 4.2 g (0.05 Mol) Thiophen in 30 ml THF bei 0° eingetropft. Die auf Raumtemperatur erwärmte Mischung wird bis zum Ende der Butan-Entwicklung gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf 0° werden 10.8 g (0.1 Mol) Trimethylchlorsilan zugegeben. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß setzt man Wasser zu, trennt die organische Phase ab, trocknet und rotiert ein. Das verbleibende Öl kristallisiert beim Abkühlen. Wiederholte Vakuum-Sublimation liefert in einer Ausbeute von 1.1 g (9.6%) ein Produkt mit Fp. 27° (Lit.: 30-31°); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS) δ = 0.30 (18H), 7.09 (2H); MS-Molpeak bei 228; Analyse ber. für $C_{10}H_{20}SSi_2$ (228.507): C 52.56, H 8.82, S 14.03, Si 24.58; gef. C 47.8, H 8.1, S 13.75, Si 25.6.

2,5-Bis(trimethylsilyl)furan:[2] Analoges Vorgehen mit Mengen von 0.025 Mol liefert nach Vakuum-Destillation 0.33 g (10.6%) eines Öls: ^{1}H-NMR (CDl_3/TMS) δ = 0.27 (18H), 6.50 (2H); MS-Molpeak bei 212.

2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethyl-thiophen:[3] Die dreistufige Synthese geht von 2,3-Dimethylbutadien aus. 18 g (0.092 Mol) Thiofluorenon (hergestellt nach (4)) werden in 230 ml Petrolether (Sp. 60-70°) suspendiert. Nach Zugabe von 10.9 g (0.133 Mol) 2,3-Dimethylbutadien wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das farblose Diels/Alder-Addukt abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet (Ausbeute: 19.4 g, 67%). Seine Pyrolyse in einem Metallbad von 280° ergibt 3 g (38%) 3,4-Dimethylthiophen, das in einer Kühlfalle kondensiert und durch Destillation gereinigt wird, Sp. 143-144°; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS) δ = 2.2 (6H), 6.8 (2H); Lit.: (5). Zur abschließenden Silylierung werden 1.5 g (0.013 Mol) 3,4-Dimethylthiophen nach Zugabe von je 20 ml Ether und 15%iger n-Butyl-Lithium/Hexan-Lösung (0.035 Mol) 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlung auf 0° und Zusatz von 3.5 g (0.032 Mol) Trimethylsilan wird erneut 1/2 h zum Rückfluß erhitzt. Vakuum-Destillation (Sp.138-142°, 14 Torr) ergibt 0.9 g (27%) eines farblosen Öls: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS) δ = 0.25 (18H), 2.20 (6H); MS-Molpeak bei 256.

2,5- und 3,4-Dicyanthiophen [6] werden analog ausgehend von den entspechenden 2,5- (ALDRICH) und 3,4- (hergestellt nach (7)) -Dibromthiophenen synthetisiert: Jeweils 4.84 g (0.02 Mol) des Dibromthiophens werden mit 5.2 g (0.058 Mol)

CuCN in 60 ml Chinolin 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen, mit verdünnter HCl angesäuert, die wäßrige Phase wie auch feste Rückstände mehrmals mit Ether extrahiert und die Ether-Phase getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Chloroform umkristallisiert und durch Vakuum-Sublimation weiter gereinigt. 2,5-Dicyanthiophen wird in 20%iger Ausbeute isoliert (0.5 g); Fp. 103°; MS-Molpeak bei 134; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS) δ = 7.61; Analyse ber. für $C_6H_2N_2S$ (134.160): C 53.72, H 1.50, N 20.88, S 23.90; gef. C 53.4, H 1.7, N 20.85, S 23.6. 3,4-Dicyanthiophen wird aus einem 0.005-molaren Ansatz in 7% Ausbeute (74 mg) erhalten; Fp. 172°, MS-Molpeak bei 134; ^{1}H-NMR (Aceton-d_6/TMS) δ = 7.70.

2,2'-Dithienyldisulfid:[8,9] 82 ml 25%iger n-Butyl-Lithium/Hexan-Lösung (0.24 Mol) werden bei -20 bis -30° zu 11.5 g (0.137 Mol) Thiophen in 70 ml THF getropft. Nach halbstündigem Rühren kühlt man die Mischung auf -70° und setzt 4.1 g (0.128 Mol) elementaren Schwefel in kleinen Portionen zu. Nach 1 Stunde wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und auf Eis/Wasser gegossen. Ansäuern, Ether-Extraktion, Einrotieren und Vakuum-Destillation ergeben 7.5 g in (47%) Thiophen-2-thiol als gelbes Öl. 2.9 g (0.025 Mol) des Thiols werden mit 3.2 g Jod (0.0125 Mol J_2) und 2 ml (0.025 Mol) Pyridin in 50 ml Chloroform 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Der braune Rückstand aus verunreinigtem Pyridinhydrojodid und die Chloroform-Phase werden bis zum Verschwinden der Jod-Färbung mit wäßriger $Na_2S_2O_3$-Lösung gewaschen. Einrotieren ergibt ein Öl, das sich beim Stehen verfestigt und aus Ethanol/H_2O 9:1 umkristallisiert 1.9 g

(66%) blaßgelber Kristallnadeln liefert: Fp. 55° (Lit. (8), (9): 56-57°); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS): zwei unaufgelöste Multipletts bei δ = 7.3, 8.0, Verhältnis etwa 2:1; Analyse ber. für $C_8H_6S_4$ (230.393): C 41.71, H 2.63; gef. C 41.78, H 2.84; MS-Molpeak bei 230, Fragment der Masse 115.

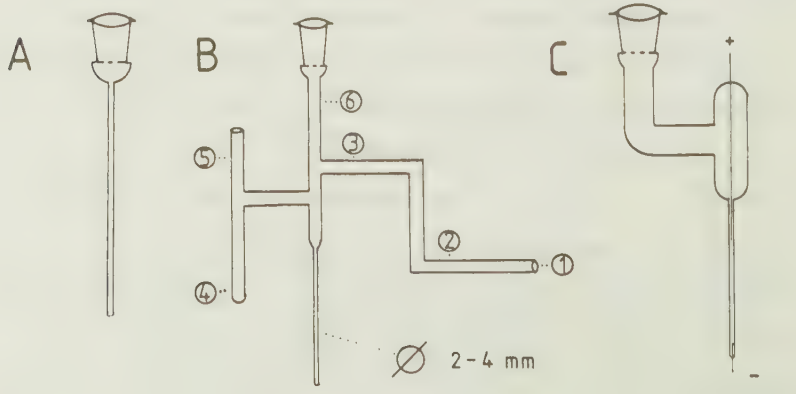
Elementaranalysen wurden entgegenkommenderweise vom analytischen Labor der Hoechst AG sowie im Arbeitskreis von Prof. Ried, Universität Frankfurt, durchgeführt.

PE-Spektren wurden überwiegend mit einem Perkin-Elmer PS 16- und teils mit einem Leybold-Heraeus UPG 200-Spektrometer aufgenommen und mittels der $^2P_{3/2}$-Banden von Xe (12.13 eV) und Ar (15.76 eV) geeicht. Frau M. Pohlenz und Herrn Dr. B. Solouki sei an dieser Stelle für die Aufnahme von Spektren gedankt.

Herstellung von ESR- und ENDOR-Proben:

Die Erzeugung und Vermessung von Radikalionen wurde in Röhrchen folgender 3 Typen vorgenommen:

(1)



Neben einfachen Meßröhrchen mit Schliffansatz (1:A) wurden meist eigens von Herrn Glasinstrumentenmachermeister H. Balzar gefertigte sogenannte "Christbäume" mit seitlichen Ansätzen (1:B) verwendet. Einige Reduktionen erfolgten in einer Elektrolyse-Zelle (1:C).

Radikalkationen:

Das Lösungsmittel CH_2Cl_2 wurde nach Erhitzen am Rückfluß über $AlCl_3$ durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast und dann über $AlCl_3$ aufbewahrt. Die Oxidationsmittel $AlCl_3$ (p.a. Merck) und $SbCl_5$ wurden ohne weitere Reinigung als Handelsprodukte eingesetzt. Die Proben wurden jeweils unter Benutzung einer Hochvakuum-Anlage bereitet:

Etwa 50-100 mg Reagens werden unter N_2 in eines der zuvor durch Evakuieren und Beflämmen getrockneten Probenröhrchen (1:A) oder (1:B; Stelle ④) gegeben. $SbCl_5$ wird anschliessend mit flüssigem N_2 eingefroren, $AlCl_3$ kann stattdessen auch bei (1:B ①) eingebracht und im Vakuum nach ③ sublimiert werden, wonach bei ② abgeschmolzen wird. Hierauf werden 10-50 mg der zu oxidierenden Substanz in ④ eingeführt, das Probenröhrchen evakuiert und das Lösungsmittel aus einer an der Hochvakuum-Anlage angebrachten Falle nach ④ einkondensiert. Nach Abschmelzen des Probenröhrchens bei ⑥ wird die Reaktion durch Auftauen des Lösungsmittels, gegebenenfalls in einem Kühlbad, in Gang gesetzt.

Radikalanionen:

Die Lösungsmittel DME und THF wurden durch mehrstündigen Rückfluß über Kalium gereinigt und anschließend an der Hochvakuum-Anlage in eine mit einem frisch bereiteten

Kalium-Spiegel versehene Falle umkondensiert. Das bei elektrolytischen Reduktionen eingesetzte CH_3CN wurde über einer Na/Pb-Legierung gekocht und nach Destillation unter N_2 aufbewahrt. Als Leitsalz wurde bei 100° getrocknetes $(n\text{-}Bu)_4NClO_4$ zugesetzt. Die K-Reduktionen wurden teilweise unter Zugabe von Dicyclohexyl-18-krone-6 durchgeführt (Aldrich).

a) Reduktion mit Kalium

Im Probenröhrchen (1:B) wird ein entöltes und entkrustetes Kalium-Stück bei ① eingeführt und abgeschmolzen. Nach Evakuieren sublimiert man einen Kalium-Spiegel nach ③ und schmilzt zwischendurch bei ② ab. Die weitere Probenbereitung erfolgt wie für Radikalkationen beschrieben.

b) Kathodische Reduktion

Die unter N_2 in CH_3CN gelöste Substanz wird nach Leitsalz-Zugabe in der Zelle (1:C) üblicherweise bei -60 bis -80° elektrolysiert. Als Kathode dient ein Pt-Blech oder vorteilhaft eine Hg-Schicht an der Spitze des Probenröhrchens und als Anode ein Pt-Stab. Eine Referenzelektrode läßt sich wegen zu geringen Querschnitts nicht einsetzen. Als Spannungsquelle dient ein strom- und spannungsstabilisiertes Netzgerät; in der Regel wurde bei 5-15 V Anzeigespannung gearbeitet.

Die Aufnahme von ENDOR-Spektren findet sich in Kapitel 2 beschrieben.

ESR-Spektren wurden an einem BRUKER 220D- sowie einem VARIAN E9-Spektrometer aufgenommen. Zur Feldeichung und g-Faktor-Bestimmung am 220D-Spektrometer dienen ein NMR-Gaußmeter sowie ein Mikrowellen-Frequenzzähler.

Der g-Faktor ist bei gleichzeitiger Messung von Magnetfeldstärke B_o und Mikrowellenfrequenz ν_o nach $g = h\nu_o/\beta B_o$ (h: Wirkungsquantum, β: Magneton) auf 5-6 Dezimalstellen bestimmbar.

Im Falle des E9-Spektrometers erfolgten Eichung und g-Faktor-Bestimmung in einer Doppelcavity relativ zu den Vergleichsradikalen Perylen-Radikalanion, Thianthren-Radikalkation oder Fremy's Salz:

Perylen$^{\cdot\ominus}$	Thianthren$^{\cdot\oplus}$	$\dot{O}N(SO_3K)_2$
$a_{H,1}$ = 0.34934 mT[10]	g = 2.0081	a_N = 1.309 mT
$a_{H,2}$ = 0.30473 mT		g = 2.0056 (2)
$a_{H,3}$ = 0.04503 mT		
g = 2.002656		
(THF)	(CH_2Cl_2)	(H_2O/K_2CO_3)

Nach der Formel

$$g = g_o\left(1 + \frac{\Delta B}{B_o}\right) \qquad (3)$$

g_o: Eich-g-Faktor
ΔB: Differenz der Spektrenmitten
B_o: Zentralfeldstärke

sind g-Faktoren auf 4 Dezimalen bestimmbar.

Literatur:

1. I.A. Konstantinov, Zh. Obshch. Khim. 33, 1251 (1963)
2. E. Lukevits und M.G. Voronkov, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1, 31 (1961)
3. C Hoogsand, J. Nielsen und E.H. Braye, J. Chem. Soc.

D (1971), 1520

4. "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955, 4. Aufl., Bd. IX, S. 710
5. B. König, J. Martens, K. Praefcke, A. Schoenberg, H. Schwarz und R. Zeisberg, Chem. Ber. 107, 2931 (1974)
6. C. Paulmier, J. Morel, P. Partour und D. Semard, Bull. Soc. Chim. Fr. (1969), 2511
7. S. Gronowitz, Acta Chem. Scand. 13, 1045 (1959)
8. "Organic Syntheses", J. Wiley & Sons, New York 1970, Bd. 50, S. 104
9. B.P. Fedorov und F.M. Stoyanovich, Zh. Obshch. Khim. 33, 2251 (1963); CA 59, 13917g
10. K. Scheffler und H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer Verlag, Berlin 1970

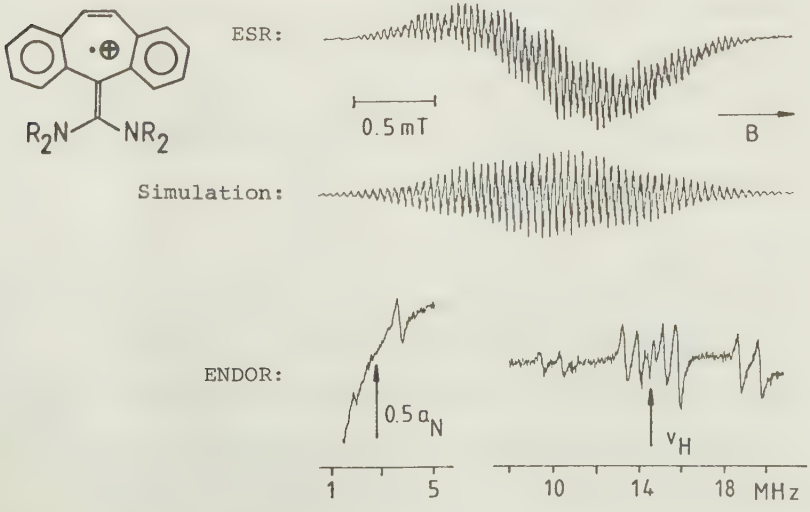
8. ZUSAMMENFASSUNG

PE-spektroskopische Ionisationssequenzen vor allem von Schwefel-Verbindungen und "aromatischen" π-Systemen sowie die ESR/ENDOR-Signalmuster ihrer Radikalionen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die quantenchemische Interpretation der Meßdaten erforderte die Adaption, Erweiterung und Entwicklung verschiedenartiger Rechenprogramme.

Nach Kapiteln geordnet ( ) sollen folgende Einzelergebnisse hervorgehoben werden:

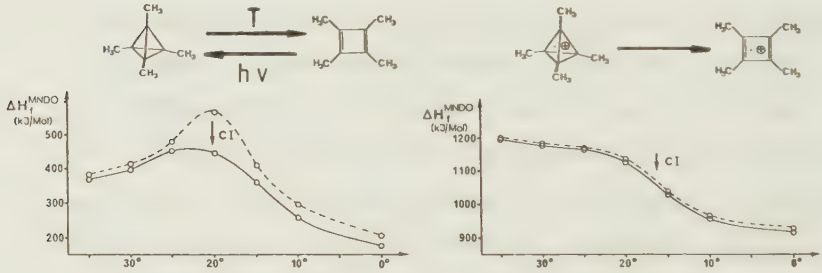
(2) Das von der Universität Frankfurt beschaffte ENDOR-Spektrometer BRUKER 220D wurde installiert und in Betrieb genommen. Zur Erzeugung der Radikalionen mußten - ausgehend von der Theorie der Relaxationsphänomene - die Meßbedingungen optimiert und geeignete Lösungsmittel getestet werden. Vorteile bietet die ENDOR-Spektroskopie insbesondere bei der Zuordnung komplizierter Kopplungsmuster, hier illustriert an dem des 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven-Radikalkations:

(8.1)



(3) Die aus den vertikalen 1. Ionisierungsenergien voraussagbaren Einelektronen-Oxidationen von Tetrakis(tert.butyl)-tetrahedran und Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien gelingen mit dem selektiven, Sauerstoff- und Wasser-freien $AlCl_3$/CH_2Cl_2-System. Deuterium-Markierung sowie open shell-MNDO-Rechnungen sichern Tetrakis(tert.butyl)cyclobutadien-Radikalkation als gemeinsames Reaktionsprodukt. Eindimensionale MNDO-Hyperflächen erfassen alle bislang bekannten Meßdaten der Neutralverbindungen sowie ihrer Radikalkationen:

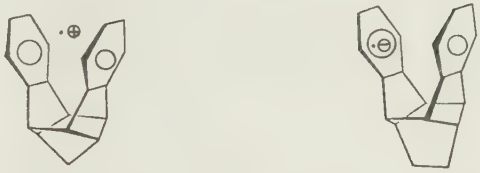
M $\qquad\qquad$ $M^{\cdot\oplus}$ $\qquad\qquad$ (8.2)



Demnach verläuft die Radikalkation-Isomerisierung ohne Barriere, während die Neutralmoleküle photochemisch ($\xleftarrow{h\nu}$) oder thermisch ($\xleftarrow{T}$) ineinander überführt werden können - wie G. Maier und Mitarbeiter zeigen konnten, mit denen diese Untersuchungen sowie die an sterisch umhüllten Cyclopentadienonen gemeinsam durchgeführt wurden.

(4) ESR/ENDOR-Untersuchungen an den Radikalionen verschiedener Kohlenwasserstoffe liefern unter anderem Hinweise darauf, daß das Radikalkation des mono(methylen)-überbrückten Prinzbach-Kohlenwasserstoffes delokalisierte Spinverteilung aufweist, während im Radikalanion mit einer Bis(methylen)-Brücke die Ladung in einer Benzol-Hälfte

lokalisiert ist:

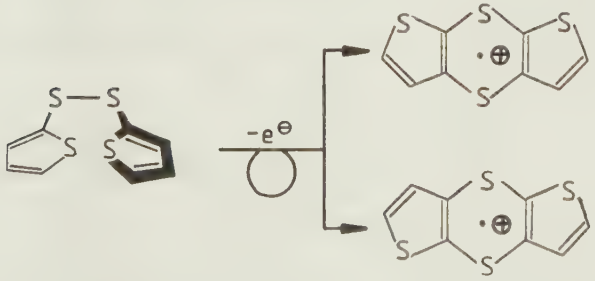


(8.3)

Weitere Untersuchungen gelten Radikalionen von Tetrabenzocyclododecahexaen, 2,7-Di(tert.butyl)pyren sowie dem bereits erwähnten 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven (8.1)

(5) Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit sind die Untersuchungen an Schwefel-Verbindungen und ihren Radikalionen:

(5.1) Akzeptor-substituierte (R = $Si(CH_3)_3$, CN) Thiophen- und Furan-Derivate können zu ihren Radikalanionen reduziert werden. Oxidation von Dithienyl-disulfid liefert das ESR-Spektrum eines der isomeren Dithieno-[2,3-b; 3'/2'-e]-p-dithiine:

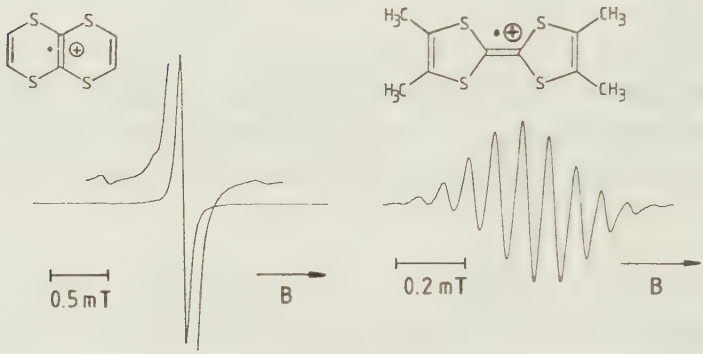


(8.4)

(5.2) Donor- und Akzeptor-substituierte Tetrathiafulvalene - von R.R. Schumaker, IBM San José, als Materialien für organische Leiter getestet - werden zu Radikalkationen (8.5) oxidiert. Bei der Interpretation der PES-Meßdaten bewährt sich das entwickelte

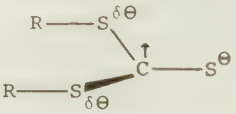
PAROP-HMO-Programm (8.8).

(5.3) Tetrathiatetralin-Radikalkation liefert - im Gegensatz zum isomeren Tetrathiafulvalen-Radikalkation - ein Einsignal-ESR-Spektrum:



(8.5)

(5.4) Auch die Radikalanionen von Trithiocarbonaten liefern entweder Einsignal-ESR-Spektren oder solche mit unerwartet kleinen ^{1}H-Kopplungen. Umfangreiche Rechnungen nach verschiedenen quantenmechanischen Verfahren ergeben - in Übereinstimmung mit den großen ^{13}C-ESR-Kopplungen - als dominierende Spin- und Ladungsverteilung:

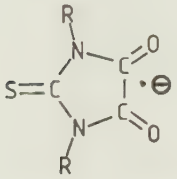


(8.6)

Unter den zusätzlich berechneten Spinlokalisierungs-Möglichkeiten - z.B. C-Pyramidalisierung oder $(M+M^{\cdot\ominus})$-Dimerisierung - erscheint vor allem fluktuierendes Verhalten erwägenswert.

(5.5) Demgegenüber sind in den gemeinsam mit H. Gotthardt

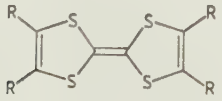
untersuchten Thioparabansäure-Radikalanionen



(R = CH_3, $CH(CH_3)_2$, C_6H_5) (8.7)

Spin und Ladung bevorzugt im Oxamid-Molekülteil anzutreffen.

(6) Eine Übersicht der adaptierten, erweiterten und neu entwickelten Rechenprogramme gibt das abschließende Kapitel 6. Hervorgehoben sei das Parameter-Optimierungs-Verfahren PAROP, in das entweder Ionisierungsenergien oder experimentelle Kopplungskonstanten eingegeben werden und das Molekül-Zustands-Größen chemisch verwandter Verbindungen vorauszuberechnen erlaubt. Innerhalb vorgegebener Grenzen und insbesondere für "Riesen"-Moleküle ist das PAROP-Verfahren semiempirischen Rechnungen überlegen, wie hier an Koopmans-Korrelationen für Tetrathiafulvalen-Derivate demonstriert sei:



(R = H,CH_3,CN,SCH_3)

$$IE_n^V = -2.465 + 1.102\,(-\varepsilon_J^{MNDO});\ SE = 0.31 \quad (8.8{:}A)$$

$$IE_n^V = 0.0013 + 0.9998(-\varepsilon_J^{HMO});\ SE = 0.09$$

oder im Detail bei der Reproduktion der PES-Ionisierungsenergien von Tetrathiafulvalen:

IE_n^V	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56
$-\varepsilon_J^{MNDO}$	8.41	9.90	11.17	11.23	11.41
$-\varepsilon_J^{HMO}$	6.78	8.78	9.66	10.01	10.57

(8.8:B)

Die insbesondere bei der Adaption eines Xα-Programms sowie bei der Entwicklung vielfältiger Graphik-Software erworbenen Kenntnisse sollen bei Inbetriebnahme des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft für den on line-Betrieb von Meßgeräten zur Verfügung gestellten 32-bit-Rechners VAX-11/750 genutzt werden.

Lebenslauf

14. 9. 1953	geb. in Steinbach/Ts. Eltern: Hans Roth, Betriebsfachwerker Anna Roth, geb. Grauel
1960 - 1965	Volksschule Steinbach
1965 - 1973	Gymnasium Oberursel
1973	Reifeprüfung
1. 7. 1973 - 30. 9. 1974	Wehrdienst
ab Oktober 1974	Chemiestudium an der Universität Frankfurt
Dezember 1976	Diplom-Vorprüfung
Mai 1978	Diplom-Hauptprüfung
Juni 1978 - Februar 1979	Anfertigung der Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Bock: "Darstellung und Charakterisierung neuer Radikalionen aus heterocyclischen Fünfringen und hochalkylierten Kohlenwasserstoffen"
ab April 1979	Anfertigung der vorliegenden Arbeit

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Becker, Bock, Comes, Fritz, Hartmann, Hensen, Kelm, Kessler, König, Leibfritz, Martienssen, Papula, Quinkert, Ried, Roesky, Sammet, Sterzel, Stohrer, Teuber, tom Dieck, Trömel, Wilk